TRƯƠNG VĂN TÂN

TỦ SÁCH KIẾN THỨC
Saigon Times Foundation

2005 2006 2004 2007 3000

Khoa học và công nghệ nano





NHÀ XUẤT BẢN TRI THỨC

TỦ SÁCH KIẾN THỨC
Saigon Times Foundation

Trương Văn Tân

KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ NANO

NHÀ XUẤT BẢN TRI THỨC

"Rồng mây khi gặp hội ưa duyên
Đem quách cả sở tồn làm sở dụng."

("Luận kẻ sĩ", Nguyễn Công Trứ)

Tặng gia đình tôi.

Kính tặng những người yêu thích khoa học và đam mê cái vĩ đại của thế giới cực to đến thế giới cực nhỏ.

Lời tựa

"Sự tưởng tượng quan trọng hơn tri thức."

Albert Einstein

Những thuật ngữ với tiền tố "nano" và cụm từ "khoa học nano, công nghệ nano" xuất hiện từ hai thập niên trước trong cộng đồng nghiên cứu khoa học dần dần trở thành những từ ngữ thông dụng hằng ngày. Chúng ta đang sống trong một thời đại mà ba cuộc cách mạng công nghệ đang âm thầm diễn ra. Trước nhất, cuộc cách mạng công nghệ tin học và vi tính đã và đang mang lại những thay đổi lớn trong sinh hoạt xã hội. Tiếp đến, cuộc cách mạng vật liệu nano và cách mạng công nghệ sinh học đặt trên nền móng của công nghệ nano đang tiến tới chúng ta như những đợt sóng thần. Công nghệ nano được đề cập thường xuyên trên báo chí, các phương tiện truyền thông, mạng điện tử với nhiều hứa hẹn và tiềm năng "đổi đời". Nhưng đây chỉ là phần nổi với nhiều bài viết không chuyên nằm trong vùng giao thoa giữa khoa học ứng dụng và khoa học viễn tưởng. Phần ngầm của công nghệ nano là những công trình nghiên cứu nghiêm túc trong nhiều năm qua của các nhà khoa học lỗi lạc trong các nhóm nghiên cứu trên toàn thế giới.

Khoa học và công nghệ nano là bộ môn đòi hỏi kiến thức đa ngành, liên quan đến những vật liệu và các cấu trúc cực nhỏ ở kích cỡ nanomét; một nanomét là một phần tỷ mét, hay 1/100.000 đường kính sợi tóc. Nó quy tụ nhiều tài năng trong khoa học bao gồm vật lý, hóa học, sinh học, sinh y học, vật liệu học, điện học, cơ học, toán học, vi tính, cho việc nghiên cứu những vật vô cùng nhỏ nhưng mang lại lợi ích vô cùng lớn. Công nghệ nano có nguồn gốc từ thiên nhiên và đồng thời có ảnh hưởng và liên hệ với tất cả mọi chất liệu làm nên vũ trụ, con người, sinh thực vật trên quả đất như nhiên liệu, quặng mỏ, kim loại, kim cương, than, tế bào, xương, máu, protein, DNA. Về mặt khoa học, nghiên cứu về vật liệu và cấu trúc nano càng ngày càng cho thấy nhiều hiện tượng mới lạ, và công nghệ nano đã tạo ra các vật liệu lý tưởng mà các nhà vật lý lý thuyết hằng mơ ước, như ống nano, chấm lượng tử (hạt nano), dây một thứ nguyên (dây nano), mặt phẳng hai thứ nguyên (graphene của than chì) để thực chứng các công thức và lý luận của mình. Có lẽ không có một bộ môn khoa học nào trong đó nghiên cứu cơ bản có một ảnh hưởng và liên hệ sâu sắc đến nghiên cứu ứng dụng như khoa học nano.

Trong bối cảnh rộng lớn và đa dạng này, công nghệ nano mang tới cho con người một nguồn tri thức cực kỳ phong phú cộng thêm một tư duy cách mạng với nhiều khả năng đột phá để làm tốt hơn, rẻ hơn những sản phẩm khoa học mà từ xưa đã tạo ra nhiều lợi nhuận như dược

phẩm, mỹ phẩm, hóa chất, tơ sợi, *chip* vi tính, bộ nhớ vi tính, màn hình, chất bán dẫn, năng lượng, dụng cụ y khoa, dụng cụ điện tử và nhiều sản phẩm quan trọng khác.

Như Einstein đã từng nói, "*Sự quan tâm về con người và số phận của con người lúc nào cũng phải là một mục tiêu trong tất cả mọi nỗ lực của khoa học kỹ thuật. Đừng bao giờ quên rằng yếu tố này nằm đâu đó giữa những biểu đồ và công thức của bạn*". Mọi nghiên cứu không chỉ dừng ở điểm thỏa mãn sự hiếu kỳ hàn lâm. Nhà khoa học cũng không thể đứng ngoài vòng xã hội, chỉ biết thu mình trong tháp ngà nghiên cứu, hay chỉ hãnh diện với số bài báo cáo khoa học của mình. Những thành quả nghiên cứu cần phải được áp dụng để làm phong phú nền kinh tế quốc gia và sự tiện ích trong cuộc sống đời thường của con người. Công nghệ nano không phải là một ngoại lệ. Công nghệ nano mang tiềm năng chế tạo những vật liệu, linh kiện, dụng cụ và hệ thống mới cho những ứng dụng mới, đồng thời thay thế vật liệu cũ trong những sản phẩm hiện có để cải thiện phẩm chất trở nên bền vững, ứng đáp nhanh, tốt và thu nhỏ hơn. Trong thế đứng trung tâm, công nghệ nano không những làm giàu tri thức khoa học của con người mà còn cho vô số tiềm năng để tạo ra lợi nhuận, làm ra tiền, và rất nhiều tiền.

Trước viễn ảnh nhiều hứa hẹn này, chính phủ tại các nước tiên tiến đã đầu tư hàng tỷ đô la cộng với hàng tỷ đô la khác từ doanh nghiệp tư nhân vào việc nghiên cứu và triển khai công nghệ nano. Nhưng khác với việc đầu tư

vào các dự án nghiên cứu khoa học khổng lồ, chẳng hạn như chương trình khám phá không gian của Mỹ với một mục đích rất rõ ràng và thời gian hoàn tất được tiên định, thì mục đích của công nghệ nano là những ngõ ngách bao gồm nhiều lĩnh vực. Vì sự đa dạng của mình, cuộc hành trình vô định của công nghệ nano không phải là con đường độc đạo mà tỏa ra nhiều hướng. Có người so sánh nó như cuộc "đổ xô tìm vàng" vài thế kỷ trước tại châu Mỹ và châu Úc. Nhà nghiên cứu công nghệ nano cũng như người đi tìm vàng mang theo một giấc mơ và sự tưởng tượng của mình hướng về mọi phía, tiến vào những vùng đất hoang vu, chưa khai phá, tìm kiếm những kho tàng khoa học.

Cũng như các ngành công nghệ khác, công nghệ nano có một "quang phổ" bao trùm tất cả mọi ý kiến. Ở một đầu "quang phổ" với những người lạc quan xem công nghệ nano là một công nghệ toàn năng mang lại cho con người một xã hội lý tưởng "*utopia*" dồi dào vật chất, thậm chí có thể làm sụp đổ nền kinh tế tư bản truyền thống chỉ biết dựa vào và bòn rút tài nguyên thiên nhiên. Ở đầu "quang phổ" kia là một số người bi quan nghi ngờ và lo ngại công nghệ nano sẽ tạo ra những con vi rút, vi trùng nhân tạo, các loại robot nano cực nhỏ tự sinh sôi nảy nở có khả năng tạo ra đại dịch phá hoại môi sinh và đưa con người đến con đường tự hủy diệt và tận thế! Giữa ý tưởng cực đoan của hai trường phái này là muôn ngàn ý tưởng và những thành tựu khoa học của hàng ngàn khoa học gia, nghiên cứu sinh trên toàn thế giới trong hai thập niên vừa qua.



Mục đích của cuốn *Khoa học và công nghệ nano* là giới thiệu một số thành tựu rực rỡ này bằng một ngôn ngữ giản dị. "Văn dĩ tải đạo", đây đó trong bài viết tôi xin được dùng một chút thơ văn đem đến sự tươi mát như những cơn mưa trong nắng hạ để tải cái "đạo khoa học" vốn dĩ rất khô khan, viết nên một quyển sách khoa học đại chúng. Đây không phải là quyển sách giáo khoa nhưng có thể dùng như một tài liệu tham khảo cho các giáo trình bậc đại học. Trong quá trình biên soạn, tôi giải thích bằng những thuật ngữ và dựa trên kiến thức ở trình độ năm thứ nhất và thứ hai đại học. Để tránh sự rườm rà và nội dung nặng nề, những phương trình toán học và công thức hóa học chỉ được dùng khi thực sự cần thiết. Tuy nhiên, phần Phụ lục với công thức toán và những cách tính toán đơn giản được trình bày sau một số chương để minh họa một cách định lượng nội dung bài viết. Phần này có thể giản lược nếu độc giả không thích toán.

Quyển sách được chia làm bảy chương. Chương 1 là bài tổng quan nói đến nguồn gốc, ý nghĩa và những tiềm năng ứng dụng của khoa học và công nghệ nano. Một điều hiển nhiên bình thường hiện hữu trong ta, xung quanh ta nhưng hiếm người biết đến là sinh thực vật, kể cả cơ thể con người, là những sản phẩm ưu việt của công nghệ nano. Vô hình trung, tạo hóa là người tận dụng công nghệ nano xa xưa nhất từ khi có sự sống trên quả địa cầu. Chương 2 đề cập đến bàn chân thạch sùng, một sản phẩm thiên nhiên với cấu trúc nano làm cho bàn chân dính không cần chất keo, khiến thạch sùng có thể leo tường hay di chuyển

ngược đầu không rớt xuống đất. Cấu trúc nano của bề mặt lá sen và hoa hồng được mô tả trong Chương 3. Đặc tính của bề mặt "cực ghét nước" (không dính nước) hay "hiệu ứng lá sen" tự làm sạch, được lý giải từ sự đa dạng của cấu trúc nano trên bề mặt hoa lá của các loài thực vật.

Sự đòi hỏi thu nhỏ các linh kiện điện tử và nhu cầu chế tạo dược phẩm cho hóa trị liệu ung thư là hai lĩnh vực tiêu biểu đã thúc đẩy các nhà khoa học nhìn đến tiềm năng và phương pháp luận của công nghệ nano. Từ bối cảnh của các sản phẩm nano thiên nhiên được đề cập ở Chương 2 và Chương 3, những thành tựu trong việc thu nhỏ vật liệu đến kích cỡ nanomét, tổng hợp ống than nano, việc mô phỏng thiên nhiên đến cấp phân tử và các ứng dụng của sản phẩm nano được đề cập ở những chương còn lại. Chương 4 giới thiệu sơ lược ý nghĩa của cơ học lượng tử và giải thích ảnh hưởng của nó trên các hạt nano (còn gọi chấm lượng tử) và các ứng dụng liên quan với sóng điện từ bao trùm tia tử ngoại, ánh sáng thấy được và tia hồng ngoại. Chương 5 nói đến khả năng ứng dụng của vật liệu nano trong y học mà mục tiêu chính hiện nay là chế tạo các loại hạt nano "thông minh" có khả năng tải thuốc diệt ung thư và tự động nhả thuốc ở một nơi được chỉ định như tế bào ung thư. Chương này cũng đặc biệt lưu tâm đến những nguy hiểm ẩn tàng khi vật liệu nano tồn tại trong cơ thể con người.

Công nghệ nano đi từ thiên nhiên; các nhà khoa học mô phỏng động cơ phân tử trong tế bào sinh vật để làm ra

những động cơ cực nhỏ biết xoay, biết đi, biết nhảy ở cấp nguyên tử, phân tử - mức nhỏ tận cùng của vật chất - và biết "vâng lời" theo ý muốn của người điều khiển. Tính từ thuở khai thiên lập địa, Mẹ thiên nhiên đã có kinh nghiệm 4 tỷ năm làm ra những động cơ phân tử sinh học, kinh nghiệm của con người chỉ có vài thập niên. Con người cố gắng mô phỏng thiên nhiên, nhưng đến trình độ nào? Chương 6 mô tả những thách thức kỹ thuật trong việc mô phỏng và vai trò của hóa học hữu cơ trong quá trình tổng hợp làm ra những siêu phân tử như một bộ phận lắp ráp cho động cơ nano nhân tạo cực nhỏ.

Chương 7 là chương cuối cùng đề cập đến ống than nano, "nàng Lọ Lem của thế kỷ 21", một ngôi sao sáng trong vòm trời vật liệu nano. Ống than nano có thể xem là một "vật liệu thần kỳ" vì những đặc tính siêu việt chưa từng thấy trong lịch sử khoa học. Hơn một phần ba những công trình khoa học về công nghệ nano là ống than nano. Chương này nói đến việc sử dụng ống than nano trong lĩnh vực gia cường cho plastic, khả năng làm cái "thang trời" leo lên tận mây xanh, các ứng dụng điện tử, quang điện tử, và tiềm năng dùng ống nano để tạo con robot nano hay thay thế nguyên tố silicon để thu nhỏ transistor đến cấp phân tử, một linh kiện quan trọng trong các dụng cụ điện tử, kể cả máy vi tính. Tuy nhiên, trong niềm lạc quan về sự hiện hữu của một vật liệu thần kỳ, chúng ta cũng phải cảnh giác trước những nguy hại mà ống nano có thể gây ra trong cơ thể con người. Ống than nano là người hùng hay là sát thủ? Hy vọng chương cuối cùng này sẽ

cho người đọc vài nhận định và suy nghĩ về định hướng tương lai của ống than, vật liệu nano nói riêng và nền công nghệ nano nói chung.

Tôi hy vọng quyển sách nhỏ này sẽ đem đến cho độc giả một cái nhìn cơ bản về khoa học và công nghệ nano. Tôi cố gắng sàng lọc những công trình nghiên cứu và thành tựu khoa học từ một số sách tiếng Anh, tiếng Nhật, các báo cáo đăng trên các tạp chí chuyên ngành, và những tài liệu hữu ích, hình vẽ từ Google và Wikipedia để đem tới độc giả những thông tin mới nhất và thú vị nhất. Khoa học và công nghệ nano đang có những bước tiến vĩ đại, cho nên một số điều viết trong quyển sách này có thể trở nên lỗi thời sau một thời gian ngắn dù các thông tin được cập nhật đến thời điểm những dòng chữ này đang được viết. Vì sự hiểu biết có hạn trước cái vô hạn của tri thức khoa học, tôi xin độc giả lượng thứ cho những sai sót không tránh được trong lúc biên soạn.

Tôi thành thật cảm ơn chị Võ Thị Diệu Hằng, chủ biên mạng *www.vietsciences.free.fr*, anh Hà Dương Tuấn (Hàn Thủy) chủ biên mạng *www.diendan.org* và anh Trần Thanh Việt chủ biên mạng *www.erct.com* của Exryu, cựu du học sinh tại Nhật Bản, đã bỏ thời gian quý báu của mình sửa chữa, đề nghị và hiệu đính các bài viết của tôi trong hai năm qua mà bây giờ là các chương sách. Tôi cũng cảm ơn bạn bè thân thiết gần xa và những bạn đọc trên mạng chưa bao giờ biết mặt đã có những lời khích lệ chân thành và trao đổi ân cần.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn anh Trần Hữu Quang đã cổ vũ, cộng tác và giúp đỡ nhiệt tình, chị Võ Thị Ngọc Xuân đã không quản công tổ chức và quán xuyến mọi việc. Tôi cũng tri ân ban chủ biên Tủ sách Kiến thức (thuộc Saigon Times Foundation) và Nhà xuất bản Tri thức đã giúp đỡ tôi và bảo trợ cho việc thành hình và xuất bản quyển sách. Tôi đã gom góp từng làn gió nhỏ và các anh chị đã giúp tôi tung gió đi khắp muôn phương, như một chút đóng góp cho tương lai và sự hưng thịnh của nền khoa học Việt Nam.

Đầu xuân Melbourne, tháng 8 năm 2009

TRƯƠNG VĂN TÂN

Mục lục

Chương 1

TRONG MỘT THẾ GIỚI CỰC NHỎ

"There's plenty of room at the bottom."

Richard P. Feynman

1.1 Nanomét

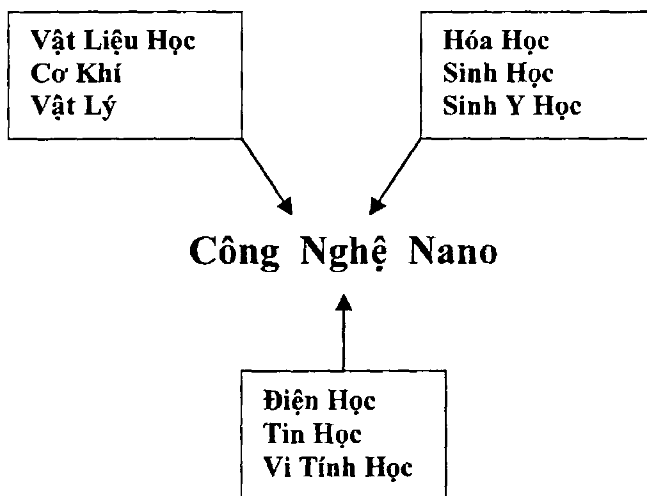
Nano trong cụm từ "công nghệ nano" có nghĩa là nanomét (ký hiệu: nm) bằng một phần tỷ mét (1/1.000.000.000 m), một đơn vị đo lường để đo kích thước những vật cực nhỏ. Cơ cấu nhỏ nhất của vật chất là nguyên tử có kích thước: 0,1 nm, phân tử là tập hợp của nhiều nguyên tử: 1 - 10 nm, vi khuẩn: 50 nm, hồng huyết cầu: 10.000 nm, tinh trùng: 25.000 nm, đường kính sợi tóc: 100.000 nm, đầu cây kim: 1 triệu nm và chiều cao con người: 2 tỷ nm.

Khoa học và công nghệ nano (nanoscience and nanotechnology) là một bộ môn khảo sát, tìm hiểu đặc tính những vật chất cực nhỏ, để thao tác (manipulate), chồng chập những vật chất này, xây dựng vật thể to hơn. Người ta gọi phương pháp xây dựng từ vật nhỏ đến vật to và to hơn nữa là phương pháp "từ dưới lên" (bottom-up

method). Sự xuất hiện của khoa học và công nghệ nano đang cách mạng lề lối suy nghĩ và phương pháp thiết kế toàn bộ các loại vật liệu từ dược phẩm trị liệu đến các linh kiện điện tử với những đặc tính đã định sẵn ngay từ thang phân tử.

Một sản phẩm của "công nghệ nano" là cơ thể con người. Con người, động vật và thực vật là do những nguyên tố hóa học tạo nên. Giả dụ có một phương pháp có thể làm phân rã cơ thể con người đến tận thành phần cấu tạo cơ bản, ta sẽ thu lượm được vài chục lít khí oxygen, hydrogen và nitrogen; một đống than (carbon), calcium, muối; vài nhúm nguyên tố vô cơ như sulfur, phosphorous, kim loại như sắt, magnesium, sodium và hơn một chục nguyên tố linh tinh khác. Nếu đánh giá theo tiêu chuẩn thương mại thì toàn bộ các nguyên tố hóa học này gần như không có giá trị. Tuy nhiên, tạo hóa đã biết dùng phương pháp mà bây giờ ta gọi là "công nghệ nano" để biến những nguyên tố bất động, vô tri trở thành một sinh vật có ý thức, có khả năng sinh sản, biết suy nghĩ, biết đi, biết bò, biết bơi, biết vui, biết sướng, biết hờn dỗi, biết hỉ nộ ái ố... Giá trị thương mại của sinh vật thông minh này là vô giá!

Như được trình bày ở Hình 1.1, khoa học và công nghệ nano là một hoạt động nghiên cứu liên ngành đặt trên cơ sở của các môn học cổ điển và những thành quả nghiên cứu sẽ trực tiếp tác động trở lại đến các bộ môn này.



Hình 1.1: Công nghệ nano là một bộ môn liên ngành khoa học

1.2 "Có rất nhiều chỗ trống ở miệt dưới"

Tiến sĩ Richard Feynman (1918-1988, giải Nobel Vật lý 1965) là một thiên tài vật lý. Năm 1959, ông đã có một dự đoán tài tình về công nghệ nano trong một bài nói chuyện với nhan đề "*There's plenty of room at the bottom*" (Có rất nhiều chỗ trống ở miệt dưới) tại California Institute of Technology (Caltech, Mỹ) [1]. Ông là người có tính hài hước, bình dị, thích bông đùa, tếu táo. Sinh thời ông là một tay trống nhạc Samba, thích hòa đồng với sinh viên. Điều này cũng phản ánh qua nhan đề của bài nói chuyện. Ông chơi chữ; "bottom" có nghĩa là cái bàn tọa (mông đít) lại còn có nghĩa là cái đáy, cái tận cùng. "Miệt dưới" trong tiếng Việt mang đầy đủ hai ý nghĩa này.

Đọc qua nhan đề bài nói chuyện, không ít người trong thính giả hoang mang hỏi *"Thầy Feynman ơi! Chắc thầy lại đùa nữa rồi?"*. Nhưng thầy Feynman không đùa, thầy nói chuyện nghiêm túc. Ông đặt vấn đề làm sao có thể chứa toàn bộ 24 quyển Bách khoa Từ điển Britannica trên đầu cây kim có đường kính 1,5 mm (cây kim ở đây là cây kim cúc - đinh ghim - dùng để cài các loại giấy tờ có hình dạng giống cây đinh và đầu kim là phần đầu dẹt không phải là mũi kim). Theo Feynman, khả năng này hiện hữu. Thính giả ngơ ngác, vì ở năm 1959 dụng cụ điện tử tiên tiến nhất là cái tivi điều khiển bằng ống chân không mà mỗi lần bật lên phải đợi vài phút hình ảnh mới xuất hiện. Cũng ở thời điểm này, ông chủ hãng Sony (Nhật Bản), Morita Akio, vừa tung ra thị trường thế giới đài radio bán dẫn (transistor radio) bỏ túi dùng pin. Từ cái radio to đùng với ống chân không dùng điện nhà đến cái radio bỏ túi là một thành quả ngoạn mục của kỹ thuật thu nhỏ (miniaturization) đương thời. Có phải vấn đề của Feynman đưa ra là một chuyện không tưởng? Feynman trấn an người nghe là ông không "xạo sự", tất cả những điều ông nói đều khả thi, theo đúng và nằm trong phạm vi cho phép của những quy luật vật lý. Vậy, Feynman đã thuyết phục thính giả của ông bằng cách nào?

Ông giải thích bằng con số rất đơn giản. Khi phóng đại đầu kim 25.000 lần thì diện tích đầu kim tương đương với diện tích toàn bộ các trang sách của bộ từ điển. Như vậy, muốn đặt toàn bộ 24 quyển Bách khoa Từ điển Britannica trên mặt của đầu kim ta chỉ cần thu nhỏ 25.000 lần toàn bộ

bộ từ điển. Có nghĩa là những chữ in cũng phải thu nhỏ 25.000 lần. Trong các mẫu tự, dấu chấm trên đầu chữ "i" là ký hiệu nhỏ nhất. Sau khi thu nhỏ 25.000 lần, dấu chấm vẫn còn có một kích cỡ của tập hợp 1.000 nguyên tử. Con số 1.000 nguyên tử còn rất to, cho rất nhiều "chỗ trống" và lựa chọn để con người thao tác (manipulate) bằng một phương pháp vật lý nào đó. Feynman tiếp tục luận điểm của mình. Ông phỏng chừng có 24 triệu quyển sách trong các thư viện trên toàn thế giới. Nếu tất cả được thu nhỏ 25.000 lần thì toàn bộ sách viết biểu hiện tri thức của loài người trên quả đất sẽ được "in" vỏn vẹn trên 35 trang giấy A4! Feynman còn nói đến khả năng làm những sợi dây dẫn điện phân tử và các linh kiện điện tử như transistor ở thang phân tử. Ông nói đến công cụ lớn làm nên những công cụ nhỏ hơn và nhỏ hơn nữa để giúp con người di dời, thao tác và điều khiển nguyên tử và phân tử theo ý mình.

Tuy nhiên, Feynman không dừng ở kỹ thuật thu nhỏ (miniaturization), ông phác họa khả năng hình thành một nền công nghệ mới, trong đó con người có thể di chuyển, chồng chập các loại nguyên tử, phân tử để thiết kế một dụng cụ cực kỳ nhỏ ở thang vi mô (microscopic) hay thiết kế một dụng cụ to ngay từ cấu trúc phân tử của nó. Phương pháp đó ở thế kỷ 21 được gọi là "công nghệ nano" với cách thiết kế từng nguyên tử một "từ dưới lên" (bottom-up method). Thật ra, kỹ thuật thu nhỏ hay là phương pháp "từ trên xuống" (top-down method) đã là xương sống của việc xây dựng và phát triển công nghiệp

điện tử từ hơn 50 năm qua. Transistor là một linh kiện chính trong các vi mạch của các loại dụng cụ điện tử. Nó là "linh hồn" từ cái máy tính tay (calculator) khiêm tốn đến cái máy vi tính phức tạp. Phương pháp "từ trên xuống" đã được áp dụng để thu nhỏ transistor có độ lớn ban đầu khoảng vài cm ở thời điểm phát minh (năm 1947) cho đến ngày nay thì chỉ ở mức nanomét; vài chục triệu lần nhỏ hơn.

1.3 "Định luật" Moore và sự thu nhỏ

Liên quan đến kỹ thuật thu nhỏ, Gordon Moore, một trong những nhà sáng lập của công ty Intel (Mỹ), trong một bài viết vào năm 1965 về sự thu nhỏ, đã tiên đoán bằng trực giác của một nhà khoa học là cứ mỗi hai năm mật độ của các transistor được nhồi vào một *chip* cho máy vi tính sẽ tăng gấp đôi nhờ vào kỹ thuật chế tạo thu nhỏ và đặc tính của nguyên tố silicon. *Chip* là bộ phận điều khiển trung tâm của máy vi tính và các dụng cụ điện tử như bộ não của con người. Người ta đặt cái tên "Định luật" Moore (Moore's law) cho sự tiên liệu này, dù nó không phải là một định luật dựa theo lý thuyết trong ý nghĩa thông thường. Cũng vào thời điểm 1965, Intel chế tạo một con *chip* có diện tích vài cm^2 chứa 30 transistor. *Chip* này đủ "thông minh" làm công việc đơn giản cộng trừ nhân chia thay cho cái bàn tính Tàu. Đây là bước đầu thành công cho thấy sự tiến bộ của việc thu nhỏ từ cm đến mm. *Chip* của máy vi tính hiện nay cũng có một diện tích vài

cm^2 nhưng chứa vài chục triệu đến trăm triệu transistor. Càng nhiều transistor thì hiệu năng của máy vi tính càng nhanh, càng cao và càng ít hao năng lượng.

Định luật Moore đã đúng hơn 40 năm qua, kể từ năm 1965, và sẽ tiếp tục đúng trong vòng 15 năm tới. Tuy nhiên, đặc tính thu nhỏ của silicon sẽ tiến đến một mức giới hạn và dừng lại ở một kích thước nhất định nào đó. Để giải quyết khó khăn này, tháng 11 năm 2007 Intel tung ra thị trường thế giới một transistor mới với kích cỡ 45 nm dùng một nguyên tố gọi là hafnium. Transistor này nhỏ đến mức người ta có thể xếp 2.000 transistor trong một khoảng không gian dày bằng sợi tóc. Hàng tỷ transistor được tập tích trong một *chip* vi tính cũng chỉ to vài cm^2. Muốn nhìn các transistor này ta cần kính hiển vi điện tử với độ phóng đại vài trăm nghìn lần.

Với những thành quả ngoạn mục của phương pháp thu nhỏ "từ trên xuống" trong công nghiệp điện tử, người ta không khỏi thắc mắc tại sao lại phải cần đến công nghệ nano "từ dưới lên", vì dù sao các công cụ cũng đã đạt đến thứ nguyên nanomét? Vấn đề chính của các transistor thu nhỏ là sự phát nhiệt. Càng được thu nhỏ, transistor càng nóng. Sự phát nhiệt làm tổn hại và giảm công năng của các dụng cụ điện tử. Nếu tò mò một chút, ta thấy trong các máy vi tính lúc nào cũng có chiếc quạt gió để làm nguội *chip*. Nhu cầu thu nhỏ hơn nữa và tránh sự phát nhiệt cần phải nhờ đến giải pháp "từ dưới lên" của công nghệ nano, và khái niệm "phân tử điện tử học" (molecular electronics)

ra đời. Một thí dụ của phân tử điện tử học là transistor phân tử (molecular transistor). Đây là một transistor đã đụng đến "tận đáy" của vật chất. Trong những năm gần đây, nhiều nhóm nghiên cứu dùng ống than nano làm vật liệu để chế tạo transistor phân tử có kích thước vài nanomét (xem Chương 7). Ngoài ra, ống than nano có đặc tính dẫn điện đạn đạo (ballistic conductivity) không gây ra sự phát nhiệt. Việc nghiên cứu transistor ống than nano đang tiến triển khả quan cho nhiều hứa hẹn. Người ta dự đoán nếu transistor ống than nano được dùng cho máy vi tính thì máy sẽ thu nhỏ bằng cục đường uống cà phê (2 x 2 x 2 cm)!

Câu chuyện tàng trữ những quyển sách của Feynman không là chuyện trà dư tửu hậu mà giờ đây là những chuyện nghiên cứu nghiêm túc và liên quan đến việc chế tạo bộ nhớ (memory chip). Trong máy vi tính, ta có bộ nhớ để tàng trữ dữ liệu (data). Những dữ liệu này có thể là một bài viết, một quyển sách, nhạc, phim, hình ảnh và được số hóa (digitized) để chứa vào bộ nhớ dưới dạng nhị phân (binary) qua hai con số 0 và 1, một con số là một *bit*. Ngày nay, ta có những đĩa CD nhạc, DVD của những bộ phim là một dạng tàng trữ dữ liệu. Những dạng tàng trữ cũng được thu nhỏ theo thời gian. Những người yêu thích âm nhạc, phim ảnh đều biết cái băng nhựa đến đĩa laser (laser disc) cồng kềnh rồi đến CD, DVD nhỏ hơn có mật độ chứa gia tăng với khả năng chứa nhiều bài nhạc, phim ảnh cho thấy sự tiến bộ của việc thu nhỏ trong lĩnh vực này.

Các nhà khoa học muốn chế tạo bộ nhớ (hay bộ tàng trữ) nhỏ đến tận cùng của vật chất. Nếu ta có thể dùng hai loại nguyên tử khác nhau đại diện cho 0 và 1, thì con người có thể chế tạo bộ nhớ nguyên tử. Một CD bình thường có 10^9 (1 tỷ) *bit*, có thể dễ dàng chứa toàn bộ 1 quyển sách dày. Một bộ nhớ nguyên tử có độ lớn 1 cm^3 (1 x 1 x 1 cm) chứa khoảng 10^{22} (10.000 tỷ tỷ) nguyên tử. Như vậy, ta có thể chứa 10^{13} (10.000 tỷ) quyển sách. Nếu Thư viện Quốc gia mỗi năm mua 10.000 quyển sách, thì Thư viện có thể mua liên tục 1 tỷ năm và tàng trữ thoải mái trong bộ nhớ nguyên tử 1 cm^3! Sự tính toán trên cho ta thấy một viễn cảnh huy hoàng nhưng ta phải cần nhiều thập niên để thực hiện. Tuy nhiên, hiện nay đã có công ty chế tạo bộ nhớ ống than nano, được gọi là bộ nhớ nano (nano RAM) (xem Chương 7). Có thể gọi đây là bộ nhớ phân tử trên đường thương phẩm hóa và hy vọng sẽ là chiếc cầu bắc đến bộ nhớ nguyên tử trong tương lai.

1.4 Công nghệ nano và sinh học

Những dự đoán thiên tài của giáo sư Feynman gần 50 năm trước không còn là một "khả năng" mà đã trở thành sự thật ở thế kỷ thứ 21. Khoa học và công nghệ nano mở rộng một thế giới mới cho con người, nhưng thật ra chúng đã là một "ngành" rất xa xưa của thiên nhiên. Từ những tế bào mang sự sống đầu tiên hình thành trên quả đất hơn 3 tỷ năm trước cho đến sự xuất hiện của loài linh trưởng *homo sapiens* có ý thức và linh hồn, trải qua hàng

trăm triệu năm tạo hóa đã dùng công nghệ nano thao tác các nguyên tử và phân tử vô tri gieo mầm cho sự sống, tạo ra muôn loài sinh linh biết thích ứng với môi trường sống xung quanh, trong đó có con người - đỉnh cao của quá trình tiến hóa - với trí thông minh kỳ diệu. Đây là quá trình thiết kế "từ dưới lên" dùng những thành phần đơn giản nhất, để cuối cùng hoàn thành một cấu trúc phức tạp nhất, trong những điều kiện bình thường nhất (nhiệt độ 0 - 40°C, áp suất 1 atm của khí quyển).

Một thí dụ khác trong phạm vi nhỏ hơn có quá trình phát triển và tiến hóa ngắn hơn cũng theo phương pháp "từ dưới lên" là quá trình thụ tinh, tạo phôi rồi phát triển thành sinh vật và con người. Các tế bào phôi chứa phân tử DNA mang những thông tin di truyền và là "nhà máy" sản xuất các tập hợp phân tử sinh học, điển hình là các loại protein với các chức năng khác nhau cần thiết cho một sinh vật có cảm giác và linh hồn. Quá trình tiến triển từ phôi đơn giản vô tri đến cấu tạo hài hòa của một con người có ý thức, chỉ cần 40 tuần. Đây là một khả năng kỳ diệu của tạo hóa!

Các loại protein là những thí dụ cụ thể của các loại động cơ, công cụ điện (electrical device) sinh học ở thứ nguyên nanomét. Hay nói một cách khác, đây là những phân tử hay tập hợp phân tử biết chuyển hoán năng lượng thành cơ năng để đi, bò, nhún nhảy, quay tròn, truyền đạt tín hiệu điện, đã hiện hữu ngay trong các loài vi khuẩn hoang sơ có một cấu trúc sinh học đơn giản từ 3 tỷ

năm trước. Con bào ngư cũng biết lợi dụng công nghệ nano làm vỏ để bao bọc thân thể. Giữa vỏ bào ngư và viên phấn viết bảng có sự giống nhau và khác nhau. Cả hai đều là calcium carbonate ($CaCO_3$), nhưng vỏ bào ngư là một vật liệu rất cứng, chống nước mặc dù độ dày chỉ khoảng vài mm, trong khi viên phấn có thể bị bẻ gãy dễ dàng và phân rã trong nước. Vỏ bào ngư có độ cứng 3.000 lần lớn hơn viên phấn. Nguyên nhân là sự khác biệt của cấu trúc vi mô. Con bào ngư như một kỹ sư xây dựng tạo ra vỏ có cấu trúc nano bằng cách trải từng lớp calcium carbonate ở độ dày 500 - 800 nanomét (1/100 bề dày sợi tóc) (Hình 1.2) như anh thợ nề lót từng viên gạch tường, trong khi viên phấn chỉ là những hạt calcium carbonate được ép vào nhau vô thứ tự. Kinh nghiệm thường ngày cho thấy, khi dùng búa đập vào bức tường theo chiều dọc rất khó làm nát các viên gạch. Tương tự, khi có một va đập vào vỏ bào ngư, vết nứt không xuyên thủng qua vỏ nhưng nó sẽ đi dọc theo đường biên giữa các mảng calcium carbonate, nhờ vậy vỏ được bảo toàn. Cấu trúc này được các nhà khoa học mô phỏng để làm áo giáp và mũ cối quân đội.



Hình 1.2: Vỏ bào ngư với những mảng $CaCO_3$. Độ dày mảng là 500 - 800 nm (1/100 sợi tóc). (Nguồn: www.treehugger.com)

Bài học vỏ bào ngư đã cho các nhà khoa học một nhận thức quan trọng là mặc dù cùng một nguyên tố cấu thành nhưng tùy phương cách thiết kế ở thang vi mô vật liệu sẽ có những đặc tính khác nhau. Sinh vật đã có lịch sử tiến hóa hàng trăm triệu năm, là mô hình hoàn thiện nhất để con người bắt chước. Thật ra, mô phỏng từ Mẹ thiên nhiên không phải là điều xa lạ đối với con người. Loài người nhìn chim muông để tạo ra phi cơ bay trong bầu trời, phi thuyền bay vào vũ trụ; nhìn kình ngư để tạo ra tàu thủy lướt sóng, tàu ngầm vượt lòng đại dương. Nhưng ở thế kỷ 21, sự mô phỏng không còn giới hạn ở cái phiến diện bên ngoài mà đã đi vào "tận đáy" của các hệ thống sinh học. Thật vậy, sự vận hành của các động cơ và

công cụ sinh học ở thang phân tử đã đặt một câu hỏi lớn cho các nhà khoa học là con người có thể nào tận dụng kỹ thuật nhân tạo để mô phỏng thiên nhiên tạo ra những động cơ và công cụ ở thứ nguyên nanomét. Những thách thức này đã thúc đẩy sự hình thành của nền khoa học và công nghệ nano.

Mặc dù vào thập niên 70 của thế kỷ trước đã lác đác xuất hiện vài quyển sách giáo khoa về sinh học vật lý viết bằng tiếng Anh và tiếng Nhật, nhưng mãi cho đến cuối thế kỷ 20 và đầu thế kỷ 21 các nhà vật lý mới chú ý đến các loại động cơ, dụng cụ, chất xúc tác sinh học siêu nhỏ ở mức vi mô. Theo thiển kiến của người viết, nguyên nhân chính là một bức tường vô hình chắn sự giao lưu của hai ngành sinh học và vật lý. Các nhà vật lý thường ít chuyên tâm đến các ngành khác. Nếu có thì cũng chỉ vươn đến ngành hóa, trong đó bộ môn hóa lý (physical chemistry) và hóa học lượng tử (quantum chemistry) đã trở thành hai nhịp cầu nối liền vật lý và hóa học. Mặt khác, các nhà sinh học biết rất ít về những quy luật vật lý, có khuynh hướng tránh xa toán học, họ chỉ quan sát các hiện tượng mang nhiều tính định tính hơn là định lượng. Tuy nhiên, sự hình thành của nền công nghệ nano đã kéo hai ngành vật lý và sinh học xích lại gần nhau. Sự tương tác giữa vật lý, hóa học và sinh học là một nền tảng vững chắc và cần thiết cho khoa học và công nghệ nano.

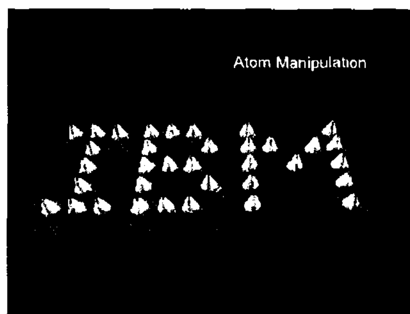
1.5 "Trăm nghe, trăm thấy và một sờ"

Sau bài nói chuyện nổi tiếng mang đầy tính thuyết phục của Feynman, hàng ngàn khoa học gia trong 50 năm qua đã nghiên cứu, thu thập tri thức, sáng tạo ra nhiều phương pháp, mò mẫm đi vào thế giới cực nhỏ để "vào hang hùm bắt cọp con"! "Cọp con" ở đây là những nguyên tử và phân tử mà các nhà khoa học muốn nhìn thấy, muốn nắm bắt, di chuyển chúng theo chủ ý của mình và cuối cùng thiết lập những đặc tính cho một ứng dụng nào đó.

Kể từ khi khái niệm về nguyên tử trong khoa học tự nhiên ra đời cách đây hơn 100 năm, người ta đã xác nhận nguyên tử là phần tử nhỏ nhất của vạn vật, nhưng trên thực tế chưa ai nhìn thấy được cho đến năm 1981. Vào năm này, hai nhà nghiên cứu của công ty IBM, G. Binning và H. Rohrer, tuyên bố với thế giới là hai ông đã "nhìn" thấy nguyên tử bằng kính hiển vi quét đường hầm (scanning tunnelling microscope, STM) do hai ông phát minh và đoạt giải Nobel cho thành quả này.

"Trăm nghe không bằng một thấy", nhưng con người vẫn chưa thỏa mãn. Sự tò mò của con người thôi thúc bắt đôi bàn tay phải táy máy hành động, vì "Trăm thấy không bằng một sờ"! Ngoài việc nhìn thấy nguyên tử, STM còn cho khả năng di chuyển nguyên tử. Năm 1990, D. Eigler và E. Schweizer cũng tại IBM lần đầu tiên "sờ" được nguyên tử. Hai ông dùng đầu dò (tip) của STM để di chuyển từng đơn vị nguyên tử theo ý của mình. Lời tiên

đoán của Feynman năm 1959 đã thành hiện thực. Thí nghiệm của của Eigler và Schweizer đã được thực hiện trong chân không và nhiệt độ cực thấp (-270°C). Hai ông đã di chuyển 35 nguyên tử xenon để tạo ra 3 mẫu tự "IBM" (Hình 1.3). Chiều ngang của toàn bộ 3 mẫu tự này chỉ có 3 nanomét. Đây là mẫu tự nhỏ nhất của loài người!



Hình 1.3: Mẫu tự nhỏ nhất của loài người (Nguồn: Wikipedia).

Việc di chuyển nguyên tử là việc đơn giản nhất, nhưng với kỹ thuật hiện tại vẫn còn rất khó khăn. Vì vậy, kéo hai nguyên tử kết hợp thành phân tử rồi chồng chập các phân tử lên nhau tạo thành một động cơ hay một công cụ siêu nhỏ như thiên nhiên đã làm là một điều khó khăn nếu không muốn nói là hoang tưởng ở thời điểm hiện tại.

1.6 Động cơ nano nhân tạo

Các nhà hóa học có một cách làm khác. Họ là những chuyên gia hiểu rất rõ về các liên kết hóa học (chemical

bonding). Họ biết từng đặc tính của nguyên tử, từ đó tổng hợp (synthesize) bằng nhiều phương pháp cho ra các sản phẩm phân tử tạo ra các loại vật liệu hơn hai trăm năm nay. Họ không lôi kéo một cách "vật lý" các nguyên tử để tạo thành phân tử hay hợp chất, nhưng họ trộn dung dịch này với dung dịch kia, cho vào ống nghiệm lắc lắc xoay xoay. Với bàn tay "phù thủy", họ có thể cắt vài nguyên tử ra khỏi phân tử mẹ hay gắn vào một nhóm nguyên tử khác, hoặc kết hợp các phân tử khác nhau trở thành phân tử mới với đặc tính định sẵn bằng những phản ứng hóa học rất hiệu quả. Ở một khía cạnh nào đó, họ đã tạo ra những vật liệu bằng những thao tác nano, di dời các nguyên tử bằng các phản ứng hóa học. Từ truyền thống lâu đời này, các nhà hóa học ở một vị trí lý tưởng để chế tạo ra những động cơ hay công cụ phân tử nhân tạo.

Tuy nhiên, ta phải khiêm cung nói rằng con người đang tập tành bắt chước tạo hóa làm những công cụ phân tử ở mức sơ đẳng nhất. Nói cho dễ hiểu, trong khi con người đang cưa đẽo những khúc gỗ làm chiếc xe cút kít thì tạo hóa đã hoàn bị một chiếc xe Mercedes hạng sang! Dù là một cỗ máy to lớn hay là tập hợp phân tử, động cơ chẳng qua là một công cụ chuyển hoán năng lượng; từ hóa năng hay điện năng thành cơ năng. Một động cơ phân tử sinh học biết xoay, biết đi, biết bò, biết ứng xử với môi trường xung quanh là một tập hợp phân tử cực kỳ phức tạp. Tinh trùng là một thí dụ. Hiện tại, tạo ra một động cơ nano (phân tử) nhân tạo với phương pháp nano "từ dưới lên" tương tự như hệ thống sinh học là một việc không

tưởng. Nhưng các nhà hóa học đã có khả năng tạo những bộ phận đơn giản cho động cơ nano. Việc đầu tiên là tổng hợp những siêu phân tử (supramolecule) làm các bộ phận cấu thành, sau đó "ráp" các bộ phận nano này thành động cơ. Trong mười năm qua, họ đã tổng hợp các bộ phận phân tử có tác dụng như một bật điện, khối quay (rotor), cánh quạt, trục, phanh, bánh răng, bánh cóc (ratchet) v.v... [2]. Nhiên liệu cho các động cơ nổ là xăng, cho động cơ nano nhân tạo là ánh sáng mặt trời. Đương nhiên, đây là những động cơ rất đơn giản so với động cơ phân tử sinh học nhưng cũng đòi hỏi nhiều cố gắng và kiến thức trong hóa hữu cơ và quang hóa học (photochemistry).

Khi một vật thể vi mô có kích thước nanomét hay thậm chí micromét (độ dày sợi tóc là 0,1 mm = 100 micromét = 100.000 nm), những hiện tượng ta không thấy hoặc không quan trọng ở thế giới bình thường vĩ mô (macroscopic) sẽ xuất hiện hoặc trở nên quan trọng ở thế giới vi mô. Chẳng hạn, khi các vật thể ở đơn vị mét (vĩ mô) được thu nhỏ đến micromét hay nanomét, diện tích bề mặt sẽ tăng từ một triệu đến một tỷ lần - những con số cực kỳ lớn. Sự gia tăng bề mặt rất hữu ích trong các chất xúc tác cho phản ứng hóa học, ứng dụng quang tổng hợp và chuyển hoán năng lượng mặt trời. Nhưng cũng vì sự gia tăng bề mặt, lực kéo của môi trường xung quanh (như của nước hay không khí), sức căng bề mặt nhanh chóng gia tăng làm cản trở sự di động của vật này. Mặt khác, bằng mô hình vi tính (computer model) người ta dự đoán rằng lực ma sát gần như zero trong cấu trúc nano. Điều này rất quan trọng cho

sự bền bỉ, ít hao mòn vì không có sự ma sát của các bộ phận di động, xoay, nhảy, bước của động cơ nano. Dù lực ma sát zero chưa được kiểm chứng bằng thực nghiệm, nhưng khi ta nhìn lại cơ thể con người và so với các loại cỗ máy nhân tạo, phải công nhận rằng "bộ máy" con người từ mức vi mô đến vĩ mô ít bị bào mòn và "xài" tốt, ít nhất cũng đến cái tuổi "thất thập cổ lai hi"!

Ngoài ra, trong thế giới cực nhỏ nano, cơ học cổ điển Newton áp dụng cho các vật vĩ mô trở nên vô hiệu và chúng ta đi vào mảnh đất của cơ học lượng tử. Một quả bóng tennis khi va vào một bức tường thì sẽ bật trở lại. Đây là một việc hiển nhiên thường ngày. Nhưng khi được thu nhỏ đến kích thước nano thì quả bóng có thể đi xuyên bức tường giống như một bóng ma trong phim kinh dị! Đây là một hiện tượng vật lý thật sự và được gọi là hiệu ứng đường hầm (tunnelling effect) - một hiệu ứng cơ bản trong cơ học lượng tử. Hiệu ứng này cho điện tử nhiều ứng dụng đặc biệt nhờ khả năng đi xuyên qua lá chắn cách điện. Vì vậy, những linh kiện điện tử ở thang nano không những làm gia tăng mật độ tập tích mà còn tạo ra một môi trường cho điện tử di chuyển tự do, dẫn đến sự giảm nhiệt và gia tăng hiệu suất.

Về mặt lý thuyết, cơ học lượng tử là một cơ sở vững chắc để dự đoán và giải thích các hiện tượng của thế giới nano. Mặt khác, nhiệt động học (thermodynamics) là một bộ môn cổ điển của vật lý từ thế kỷ 19, khảo sát các hiện tượng vĩ mô thông qua các biến số như nhiệt độ, áp suất

và năng lượng. Dù bộ môn này chỉ dựa trên "hiện tượng luận" (phenomenological) nhưng nó đã đưa ra những định luật cực kỳ chính xác cho việc lý giải từ sự cân bằng hóa học đến cơ cấu vận hành và hiệu suất của động cơ nổ.

Trong lĩnh vực sinh học, hiện nay người ta vẫn chưa hiểu rõ cơ chế hoạt động của động cơ phân tử sinh học trong tế bào, vì vậy chưa định lượng được hiệu suất chuyển hoán năng lượng của các loại động cơ tí hon này (xem Chương 6) [3]. Muốn thông suốt được vấn đề này ta cần đến nhiệt động học. Nhưng liệu các định luật khoa học áp dụng cho thế giới bình thường vĩ mô có thể kéo dài đến tận đáy của thế giới vi mô (nano)? Chúng ta chưa có một câu trả lời dứt khoát vì hai lý do. Thứ nhất, đối tượng khảo sát của nhiệt động học phải ở trong một môi trường cô lập. Điều này đúng ở các động cơ nổ, trong đó piston chỉ hoạt động trong ống xilanh có nhiệt độ và áp suất riêng mà không bị ảnh hưởng bởi thế giới bên ngoài. Ngược lại, động cơ sinh học hoạt động trong một tế bào là một hệ thống mở giao lưu với môi trường xung quanh. Thứ hai, nhiệt động học khảo sát một tập hợp hàng tỷ phân tử. Thí dụ, động cơ chiếc xe Toyota Camry 2,4 lít chứa khoảng 10^{22} (10.000 tỷ tỷ) phân tử. Làm sao có thể ngoại suy các định luật nhiệt động học của một tập hợp hàng tỷ phân tử trở thành định luật cho một vài phân tử? Đây là một thử thách mà các nhà khoa học phải trực diện để hoàn bị cách kiến giải và thực hành của khoa học và công nghệ nano. Nếu việc ngoại suy này đạt được kết

quả mong muốn, nhiệt động học sẽ cho ta biết những cơ chế chuyển hoán năng lượng tạo ra sự chuyển động từ những động cơ thật to như đầu máy xe lửa đến các động cơ thật nhỏ trong tế bào sinh học. Có thể lúc đó các nhà khoa học sẽ tiến rất gần đến việc thiết lập "lý thuyết cho tất cả mọi vật" (theory of everything) từ cực lớn đến cực nhỏ, điều mà các nhà vật lý lý thuyết từng mơ ước hơn 100 năm nay.

1.7 Tiềm năng ứng dụng và nguy hiểm ẩn tàng

Công nghệ là một quá trình liên quan đến cách áp dụng kiến thức khoa học vào việc chế tạo các sản phẩm kinh tế tạo ra sự giàu có, các phương tiện để phục vụ con người hay bảo vệ sự sống còn của một đất nước. Cho đến thời điểm hiện tại, động cơ và các công cụ nano cho thấy nhiều tiềm năng ứng dụng nhưng vẫn còn là những đề tài nghiên cứu cơ bản, chưa là một thực thể trên thương trường. Tuy nhiên, các thành quả nghiên cứu của vật liệu và cấu trúc nano đã có sự tiến triển rõ rệt vì nhu cầu đổi mới của các nền công nghệ hiện có. Ống than nano là một vật liệu nano được chú trọng nhiều nhất, vì đây là vật liệu mới cho nhiều khả năng chế tạo các dụng cụ với điện tính và cơ tính siêu việt, có tiềm năng ứng dụng rộng lớn vào cuộc sống đời thường, kể cả trong y học và quốc phòng. Nhu cầu này thúc đẩy sự phát triển vượt bậc trong kỹ thuật sản xuất, làm giá của ống than nano giảm hơn 1.000 lần trong 10 năm qua, từ vài trăm đô la xuống đến vài xu cho một gram.

Các cấu trúc nano của ống than nano được hình thành có hình dạng như một cánh rừng nhiệt đới, trong đó các ống nano mọc thẳng như thân cây. Với hình dạng này, ống than nano có thể đạt đến diện tích bề mặt 1.000 m^2 (bằng một miếng đất để xây nhà) cho một gram vật liệu, rất cần thiết khi dùng làm bộ cảm ứng (sensor). Thể xốp (porous) titanium dioxide (TiO_2) với những lỗ nano có diện tích bề mặt 200 - 500 m^2 (bằng một sân tennis) cho một gram TiO_2. Tinh thể nano (hay là chấm lượng tử, quantum dot) silicon đã được chế tạo thành công trong phòng thí nghiệm. Thể xốp nano titanium dioxide và chấm lượng tử silicon là những cấu trúc nano được thiết kế cho pin mặt trời tương lai.

Việc thương mãi hóa các sản phẩm nano có thể thực hiện trong vòng 10 đến 20 năm và thời gian này kéo dài hay rút ngắn tùy thuộc chính sách đầu tư vào nghiên cứu của chính phủ. Áp dụng vào y học là một điểm nổi bật trong các ứng dụng của sản phẩm nano (xem Chương 5). Đặc tính tải thuốc (drug delivery) đến các tế bào và chẩn bệnh trong cơ thể con người của các loại vật liệu y học được khảo sát từ nhiều năm qua. Trong lĩnh vực này, hạt nano có tiềm năng rất lớn. Hạt cần được điều khiển đi theo hướng được chỉ định như tinh trùng biết tiến về noãn sào trong quá trình thụ tinh, biết cảm ứng và có khả năng nhận thuốc và nhả thuốc vào tế bào nhiễm bệnh ở một "địa chỉ" nhất định. Ống than nano được dùng làm giàn giáo cho tế bào xương phát triển để hàn các vết gãy nứt của xương. Ống than nano có khả năng xuyên thủng màn

tế bào như cây kim nano, có thể là một công cụ để tải thuốc, vắc xin, dược liệu chống ung thư vào các tế bào nhiễm bệnh [4].

Các ứng dụng của công nghệ nano được đặc biệt lưu tâm trong lĩnh vực quốc phòng. Có lẽ cũng vì lý do này, ngân sách dành cho nghiên cứu cơ bản hay ứng dụng trong công nghệ nano lên đến hàng tỷ đô la hằng năm ở các nước tiên tiến. Các vật liệu mới được hình thành theo phương pháp "từ dưới lên" sẽ có ứng dụng rộng khắp trong công nghệ quốc phòng. Giống như tiến trình tạo vỏ bào ngư, các nhà khoa học nghiên cứu các loại vật liệu nano tạo ra kim loại, ceramic, polymer vừa mỏng, vừa nhẹ, vừa siêu cứng cho chiến hạm, xe tăng, máy bay và áo giáp cá nhân có khả năng chống bom đạn. Những loại vật liệu "tàng hình" thông minh biết hấp thụ hay phản hồi radar tùy lúc, hay biết đổi màu giống môi trường xung quanh đang được nghiên cứu để tối ưu hóa hiệu quả tàng hình và ngụy trang. Transistor phân tử và transistor sinh học (biotransistor) dùng DNA là những đề tài nghiên cứu quan trọng trong lĩnh vực truyền thông quốc phòng.

Vật liệu và sản phẩm nano là con dao hai lưỡi. Vì là những vật cực nhỏ, chúng có thể là phương tiện trị liệu nhưng cũng là mầm mống gây bệnh ở mức tế bào. Trên phương diện "sức khoẻ và an toàn chức nghiệp" (occupational health and safety), người ta vẫn chưa hiểu rõ những tác hại nào có thể xảy ra khi hạt nano đi vào cơ thể mà không bao giờ bị phân hủy theo quá trình chuyển hóa

tự nhiên (metabolism). Hiện nay, vẫn chưa có một quy định chặt chẽ nào cho việc sử dụng và xử lý các sản phẩm vật liệu nano, điển hình là ống than nano và hạt nano. Song song với những tiến bộ khoa học, khả năng tác hại của những mối nguy hiểm ẩn tàng cần phải đặc biệt cảnh giác.

1.8 Lời kết

Đã gần nửa thế kỷ từ ngày Feynman thốt ra những lời dự đoán thiên tài, nền công nghệ nano dần dần được hình thành và đang đưa loài người đến cuộc cách mạng kỹ nghệ lần thứ hai. Về mặt lý thuyết, cơ học lượng tử - bộ môn vật lý của thế giới vi mô - đã khẳng định vai trò độc tôn của mình trong việc giải thích và tiên liệu những hiện tượng nano. Thêm vào đó, việc triển khai nhiệt động học cổ điển đến các hệ thống vi mô bằng ngôn ngữ của công nghệ nano và công nghệ sinh học là một đề tài quan trọng trong vật lý lý thuyết, không những để giải thích cơ chế và hiệu suất vận hành của các động cơ phân tử nhân tạo mà còn dẫn dắt chúng ta thoát khỏi vòng vô minh để lý giải nguồn cội xuất hiện của sự sống dựa vào các động cơ phân tử sinh học.

Về mặt công nghệ và sản xuất, sự kết hợp của chính sách quản lý khoa học sáng suốt có tầm nhìn xa của chính phủ tại một số nước tiên tiến và số vốn đầu tư kếch sù của các doanh thương đã đẩy mạnh những tiến bộ khoa học và nhanh chóng thương mãi hóa những thành quả nghiên

cứu tạo ra sản phẩm. Năm 2004, Mỹ đứng đầu thế giới trong việc đầu tư vào công nghệ nano (1,7 tỷ đô la/năm) sau đó là Nhật Bản (1 tỷ đô la/năm), Hàn Quốc (đứng thứ 6), Úc (thứ 9), Trung Quốc (thứ 10) và Đài Loan (thứ 11, 120 triệu đô la/năm) [5]. Dựa trên những số tiền đầu tư to lớn này, công nghệ nano chắc chắn sẽ có ảnh hưởng rất lớn đến xã hội và sinh hoạt của chúng ta trong vài thập niên tới. Những vật cực nhỏ sẽ cho nhân loại tiềm năng kinh tế cực to ở thế kỷ 21.

Tài liệu tham khảo

1. Richard Feynman, "*There's plenty of room at the bottom*" (Google search).
2. A. Credi, *Aust. J. Chem.* **59** (2006) 157.
3. M. Haw, "*The industry of life*", *Physics World*, November 2007, 25.
4. L. Lacerda, S. Raffa, M. Prato, A. Bianco and K. Kostarelos, *Nano Today* **2** (December 2007) 38.
5. F. Simonis and S. Schilthuizen, "*Nanotechnology: innovation opportunities for tomorrow's defence*" (Google search).

Chương 2

CẤU TRÚC NANO THIÊN NHIÊN: BÀN CHÂN THẠCH SÙNG

"I'm the lizard king. I can do anything."

Jim Morrison

2.1 Dẫn nhập

Những cuộc cách mạng công nghệ như những ngọn sóng thần. Khi còn ở ngoài khơi, nó âm thầm băng trùng dương với bước sóng vừa cao vừa dài không dễ phát hiện. Chỉ khi đến gần bờ người ta mới thật sự nhận ra sức mạnh long trời lở đất của nó. Công nghệ nano là ngọn sóng thần kỹ nghệ đương đại mà những ứng dụng của nó đang dần dần xuất hiện, bùng nổ và sẽ tạo ra sức va đập mãnh liệt vào cuộc sống của xã hội loài người. Đã có nhiều chuyên gia kinh tế dự báo rằng những ảnh hưởng và biến chuyển xã hội gây ra bởi cách mạng công nghệ nano sẽ làm cho cuộc cách mạng công nghệ tin học xảy ra trong vòng ba thập niên vừa qua chỉ như một làn gió thoảng.

Dù sao đây cũng là một lời dự báo kinh tế đặt trên nhiều giả thuyết. Để có một cảm giác thực sự về công nghệ

nano, ta hãy nhìn vào nền tảng khoa học và thực chất của nó. Nói một cách rõ ràng hơn, cốt lõi của nền công nghệ nano xoay quanh các phương thức chế tạo những vật liệu nano, khảo sát hóa tính, lý tính, cơ tính, quang tính, điện tính, từ tính và tìm kiếm những ứng dụng cho các loại vật liệu này. Chúng là các loại hạt nano (nanoparticles) hay cấu trúc nano (nanostructure) với nhiều mô dạng ở thứ nguyên từ 1 đến 100 nanomét (nm). Một phân tử có kích thước khoảng 1 nm, nên vật liệu hay cấu trúc nano là những tập hợp từ vài phân tử đến 100 phân tử. Sự hiểu biết về nguyên tử hay các phân tử đơn giản ở mức độ nhỏ hơn 1 nm đã được hoàn bị hơn 100 năm nay, giúp con người thông suốt những thuộc tính cơ bản của vật chất và trở thành các bộ môn trong khoa học tự nhiên nằm trong các giáo trình của hóa học tổng quát, hóa học lượng tử và cơ học lượng tử. Những đặc tính của vật liệu có kích thước lớn hơn 100 nm (= 0,1 micromét, μm) thuộc phạm vi micromét, lớn hơn nữa tiến đến trung mô (mesoscale: mm, cm) rồi đến vĩ mô (macroscale), cũng đã được hình thành một cách có hệ thống trong các bộ môn như vật lý chất rắn và cơ học Newton. Nằm giữa hai thái cực của thế giới vi mô nguyên tử, phân tử và thế giới vĩ mô của vật liệu trong trạng thái cụm, mảng, khối; vật liệu và cấu trúc nano là một vùng sa mù mờ ảo. Trên mặt vật lý lý thuyết, nó là một vùng xám giao thoa giữa cơ học lượng tử và cơ học Newton, giữa cái bất định và tất định.

Từ khi khoa học hiện đại xuất hiện, có phải chăng vật chất với kích cỡ 1 đến 100 nm, hay đặc thù hơn từ 1 đến 10

nm, một cách vô tình hay cố ý đã bị bỏ quên? Sự thật là cho đến 20 năm gần đây các nhà khoa học không có một phương tiện hữu hiệu nào, chẳng hạn như kính hiển vi quét đường hầm (scanning tunelling microscope), cho việc thao tác, khảo sát và tìm hiểu các vật liệu nano hơn là lỗi lầm của một sự lãng quên. Thế rồi, như để giải tỏa cái ức chế trăm năm, nền công nghệ nano bùng phát như vũ bão. Hàng loạt thuật ngữ khoa học với tiền tố "nano" xuất hiện: hạt nano, cấu trúc nano, chùm nano (nanocluster), tinh thể nano (nanocrystal), ống nano (nanotube), tướng nano (nanophase)... Các nhà nghiên cứu đủ mọi ngành nghề từ y học đến vật lý học, từ hóa học đến sinh học bị thu hút vào dòng xoáy nano. Ở các cuộc hội thảo khoa học, trong các bài báo cáo, những cuộc thảo luận không ai không thốt ra thuật ngữ thời thượng này.

Như kho tàng Ali Baba trong chuyện cổ tích Ả rập, khi cánh cửa kho tàng vật liệu nano đã mở, các nhà nghiên cứu choá mắt đến kinh ngạc trước những đặc tính muôn hình vạn trạng hoàn toàn bị chi phối bởi độ to nhỏ ở kích thước nano. Đây là một điểm cực kỳ quan trọng trong khoa học và công nghệ nano. Nói chính xác hơn, khi một vật liệu được thu nhỏ cho đến thứ nguyên nano, tất cả những tính chất như lý tính, hóa tính, cơ tính, quang tính, điện tính, từ tính ở trạng thái vĩ mô (mảng, khối) hoàn toàn bị thay đổi. Khi ta cắt một mảnh nhôm thành từng miếng nhỏ, thậm chí đến mức micromét, nhôm vẫn là nhôm. Nhưng khi ta nghiền đến độ nhỏ vài chục

nanomét, thì miếng nhôm hiền lành kia sẽ biến thành chất nổ. Hạt nano nhôm là chất xúc tác cho nhiên liệu tên lửa. Khi trở thành hạt nano, vàng sẽ không phát ra màu vàng quyến rũ "cố hữu" mà là những màu sắc xanh đỏ khác nhau tùy vào kích cỡ.

Tương tự như hạt nano, khi bề mặt vật liệu có mô dạng hay cấu trúc ở thứ nguyên nano, diện tích bề mặt không những gia tăng lên hàng triệu hay hàng tỷ lần so với bề mặt không mô dạng, mà còn tạo ra những đặc tính với nhiều thú vị bất ngờ. Bề mặt với cấu trúc nano hiện hữu xung quanh ta ở các loài thực vật, động vật. Ngỡ rằng nó bình thường nên ta chỉ xem như một chuyện đương nhiên. Hãy tưởng tượng ta đang ngồi trong phòng học, vừa thưởng thức những bài Đường thi, vừa nhâm nhi ly cà phê nóng Trung Nguyên, thỉnh thoảng ta nhìn ra ngoài vườn hoa trước cái hồ sen nhỏ tìm... ý thơ. Dưới tia nắng xuân ấm áp, những cánh bướm đủ màu sắc bay thơ thẩn tìm hoa hút nhụy. Một làn gió nhẹ thổi qua làm gợn sóng mặt hồ, lùa những hạt nước tinh khôi lăn tròn trên lá sen, lung linh trong ánh nắng. Ý thơ sắp hình thành thì bỗng nhiên một chú thạch sùng xuất hiện trên trần nhà, lững lững tiến đến một con ruồi đậu nhầm chỗ. Nhanh như chớp, tựa một con cọp vồ mồi, chú thạch sùng xơi tái tại chỗ con ruồi xấu số! Cái cảnh sinh tồn cá lớn nuốt cá bé làm ta cụt hứng, vụt mất ý thơ, nhưng thay vào đó nếu biết biến cái lãng mạn thi văn thành lãng mạn khoa học, đặt toàn cảnh trong tâm tình hòa đồng với đất trời ta sẽ có



nhiều câu hỏi: tại sao cánh bướm lại mang nhiều màu sắc; tại sao nước không bám như "giọt mưa trên lá" mà lại lăn tròn trên lá sen và tại sao thạch sùng có thể sinh hoạt thoải mái ở tư thế lộn đầu mà không rớt xuống đất? Câu trả lời chung cho những câu hỏi này là: cánh bướm, bề mặt lá sen và bàn chân thạch sùng có một cấu trúc nano tạo ra những hiệu ứng không ngờ nhưng hoàn toàn phù hợp với các định luật vật lý.

Bài viết này sẽ nói về nguyên do lực bám của bàn chân thạch sùng và tiềm năng ứng dụng của "mặt dính nano" nhân tạo.

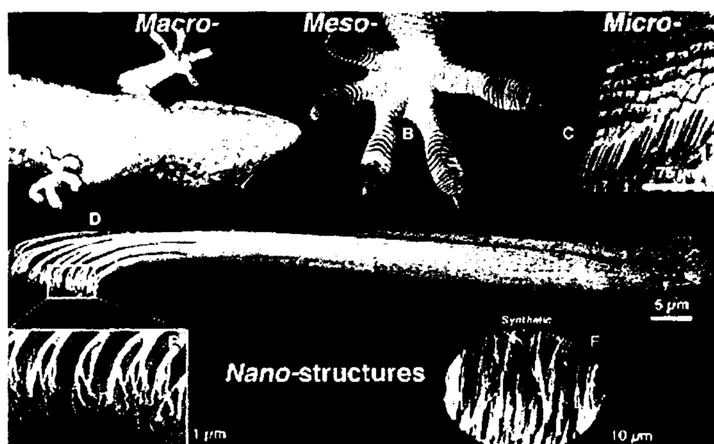
2.2 Cấu trúc của bàn chân thạch sùng

Ai cũng biết trong chuyện cổ tích nhân gian, tiền thân con thạch sùng là một phú hộ tên Thạch Sùng. Lúc chết đi vì tiếc của nên khi biến thành thạch sùng, Thạch Sùng vẫn não nuột tặc lưỡi suốt đêm. Tuy nhiên, chuyện cổ tích của ta không giải thích vì sao thạch sùng có thể đi lộn đầu. Ở thế giới động vật, thạch sùng có biệt danh là "tay leo trèo siêu hạng", nhưng trong cuộc sống hằng ngày người ta cũng không màng thắc mắc. Có lẽ vì ở những xứ nhiệt đới như Việt Nam, thạch sùng tuy đông đúc, nhưng sinh hoạt về đêm của các cô các chú lại rất nhẹ nhàng, ít gây sự chú ý, trừ những lúc các cô chú ngang nhiên phóng uế, cái "sản phẩm" vô cùng hôi hám kia rớt tọt ngay trước mặt hay không may dính vào người, rất ít khi ta chịu khó ngẩng đầu nhìn lên để quan sát và phân tích khả năng đi lại đặc biệt này.

Tại Hy Lạp hơn hai ngàn năm trước, nhà triết học Aristotle đã từng băn khoăn khi ông nhìn thấy khả năng con thạch sùng đi lại trên trần nhà hoặc cắm đầu chạy xuống rồi vòng lại cắm cổ chạy lên dọc theo một bức tường thẳng đứng một cách ung dung tự tại. Chưa kể cái tài vừa chạy vừa rẽ trái rẽ phải, cơ hồ không cần giảm tốc. Cũng có lúc thạch sùng đi đứng từ tốn với cái dáng yểu điệu thục nữ dẹo tới dẹo lui tưởng chừng như muốn rớt xuống đất. Dường như không có bề mặt nào có thể ngăn cản những bước chân đi của "tay leo trèo siêu hạng". Thạch sùng có thể đi trên hầu hết bề mặt của tất cả mọi vật liệu, từ gỗ đá đến thủy tinh, từ mặt phẳng đến mặt lồi lõm, từ mặt đầy bụi đến sạch bóng, ướt đến khô, mềm đến cứng. Phải chăng bàn chân thạch sùng có một chất keo "toàn năng" lúc dính lúc không giúp cho sinh vật này khả năng đi lại đặc biệt mà không chịu ảnh hưởng lực hút của quả đất?

Lật bàn chân của con thạch sùng ta thấy những lá mỏng vắt ngang (Hình 2.1B). Dưới kính hiển vi điện tử, khi phóng đại vài trăm nghìn lần, người ta không tìm thấy chất keo gì đặc biệt cả. Nhưng người ta thấy những lá mỏng của bàn chân thạch sùng có một cấu trúc rất đặc biệt giống như bàn chải đánh răng với những cụm lông được sắp xếp theo một thứ tự ngang dọc rất chính xác. Ở một độ phóng đại to hơn, người ta thấy ở đầu mỗi sợi lông tua ra những sợi lông con có hình dạng như cây chổi quét nhà (Hình 2.1D). Bốn bàn chân có tất cả 6,5 triệu lông con.

Chiều dài của sợi lông con này là 200 nm và đường kính là 10 - 15 nm (nhỏ hơn sợi tóc 7.000 lần). Đây là một cấu trúc nano thật hoàn bị của thiên nhiên được tạo thành từ một loại protein gọi là keratin. Keratin cũng là thành phần chính trong vảy rắn, mu rùa, mỏ chim.



Hình 2.1: (A) Con thạch sùng Tokay (gekko gecko); (B) những lá mỏng vắt ngang bàn chân nhìn từ dưới lên; (C) lá mỏng là những cụm lông có thứ tự hình bàn chải đánh răng; (D) sợi lông chính tua ra những sợi lông con có hình dạng như cây chổi quét nhà; (E) những sợi lông con và (F) cấu trúc sợi nano nhân tạo [1].

2.3 Lực hút van der Waals

Mặc dù cấu tạo bàn chân của các loại thạch sùng được biết rất rõ trong sinh học và động vật học, nhưng cơ chế bám dính vẫn còn khó nắm bắt. Gần 200 năm qua, đã có 7

cơ chế được đề nghị: bám dính do keo, sức hút (suction), ma sát, cài vào nhau (interlocking), tĩnh điện, lực mao quản và lực hút van der Waals [1]. Năm đề nghị đầu tiên không có sức thuyết phục vì bàn chân không tiết ra chất keo; cấu tạo vi mô không cho thấy dấu hiệu nào tạo ra sức hút hay lực ma sát; ngón chân không có móc nên không thể cài vào mặt nền; có thể đi trên các loại mặt bằng có hay không có tĩnh điện. Như vậy, hai khả năng còn lại là lực mao quản và lực hút van der Waals.

Tiến sĩ Kellar Autumn (Lewis & Clark College, Mỹ) giải mã được bài toán thiên nhiên hiểm hóc này. Trong một kỳ nghỉ với gia đình tại Hawaii, trong phòng một khách sạn ông bỗng nhiên thấy một con nhện thật to xuất hiện trên trần nhà, khi ông loay hoay tìm cách xử lý vị khách không mời này thì một chú thạch sùng con lặng lẽ đi tới, hai sinh vật này cùng lộn đầu giao chiến trên trần nhà. Cuối cùng, thạch sùng loại nhện ra khỏi vòng chiến, con nhện rớt xuống đất và lủi đi mất... Chiến thắng của thạch sùng là nhờ có bốn bàn chân "đứng tấn" vững vàng. Là một người có học vị về toán và sinh học, nhìn tính bám dính của bàn chân thạch sùng trong trận giao tranh ông chia sẻ nỗi băn khoăn của Aristotle hai ngàn năm trước. Khi trở lại phòng nghiên cứu, ông bắt đầu tìm hiểu về nguốc gốc tính bám dính của các ngón chân thạch sùng. Sau một loạt thí nghiệm dùng các loại mặt thích nước (hydrophilic) và ghét nước (hydrophobic) [2], ông và các cộng sự loại trừ khả năng lực mao quản và xác nhận rằng sự bám dính của bàn chân thạch sùng là do sức hút van der Waals. Năm 2000,

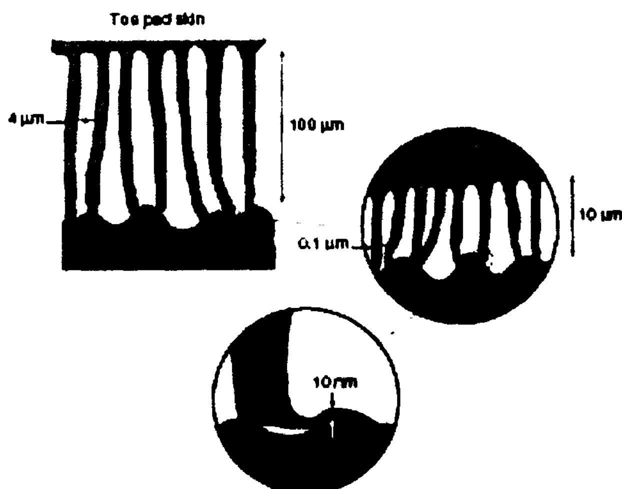
Autumn tuyên bố kết quả nghiên cứu trong một bài báo với tựa đề "*Adhesive force of a single gecko foot-hair*" (Lực dính của một sợi lông bàn chân con thạch sùng) đăng trên tạp chí khoa học nổi tiếng *Nature* [3]. Bài báo lập tức mở màn cho nhiều đề án nghiên cứu tương tự liên nghành vật lý, hóa học, tự động học, robot học, sinh học, động vật học trong các viện nghiên cứu và đại học trên toàn thế giới. Qua bài báo này, lần đầu tiên ông và các cộng sự đã phá tan những luận điểm mơ hồ về cơ chế bám dính của bàn chân thạch sùng, xác nhận và chứng minh bằng thực nghiệm sự bám dính là do lực hút van der Waals [1]. Tuy nhiên, giáo sư Andre Geim (University of Manchester, Anh) vẫn tin rằng ở thứ nguyên nano lực mao quản cũng có dự phần trong cơ chế bám dính.

Lực hút van der Waals là một lực liên phân tử (intermolecular force). Trong các phân tử, điện tử thường không phân tán đồng đều gây ra sự phân cực điện. Nếu ta hình dung phân tử như một hạt gạo thì một đầu mang điện tích dương, đầu kia điện tích âm (như cục nam châm có hai đầu nam và bắc). Trong tập hợp nhiều phân tử, đầu dương của phân tử này sẽ hút đầu âm của phân tử kế cận. Đó là lực van der Waals. Nó chi phối cấu trúc tinh thể, độ nóng chảy, độ bay hơi và sự ngưng tụ của nhiều hợp chất hóa học. Trong cuộc sống hằng ngày, ta ít thấy những thí dụ thể hiện lực hút van der Waals vì lực rất yếu. Tuy nhiên, nếu ta ép hai mảnh thủy tinh có mặt rất phẳng vào nhau, ta cần một sức để cạy rời hai mảnh thủy tinh. Sự hút vào nhau của hai mảnh thủy tinh là biểu hiện của lực van

der Waals. Nếu hai mảnh thủy tinh thật phẳng thì mặt tiếp xúc càng lớn, lực càng mạnh hơn. Nhưng trên thực tế chúng ta không có một mặt phẳng nào "cực phẳng" ở một mức độ lý tưởng. Theo lý thuyết, lực van der Waals tỷ lệ nghịch với khoảng cách theo lũy thừa 7. Đây là lực có tầm cực ngắn (short range). Nói một cách dễ hiểu hơn, sự gia giảm của lực hút cực kỳ nhạy với khoảng cách, nếu ta đặt hai mặt phẳng xa gấp đôi thì lực giảm đi 128 lần (= 2x2x2x2x2x2x2). Sự lồi lõm ở một vài micromét (100 lần nhỏ hơn sợi tóc) tạo ra kẽ hở giữa hai mặt phẳng cũng đủ triệt tiêu lực van der Waals. Đó là lý do tại sao ta không nhìn thấy lực van der Waals trong sinh hoạt hằng ngày.

Tạo ra một mặt siêu phẳng là một việc bất khả thi. Nhưng nếu bề mặt được cải biến thành một bề mặt có cấu trúc sợi nano, diện tích tiếp xúc sẽ gia tăng hàng triệu, hàng tỷ lần. Lực hút van der Waals cũng tăng theo diện tích tiếp xúc đưa ra khái niệm mới về sự bám dính: sự bám dính khô (dry adhesion). Ta hãy nhìn lại bàn chân thạch sùng. Hình 2.2 cho thấy những sợi lông con với đường kính ở thứ nguyên nano (10 - 15 nm) bám sát vào bề mặt cực kỳ hiệu quả. Kích thước 10 - 15 nm là chiều dày của 10 đến 15 phân tử. Cái "bám sát cực kỳ hiệu quả" hàm ý một hiện tượng chỉ xảy ra ở thế giới phân tử. Nhưng "sát" đến bao nhiêu thì mới thấy sự hiệu quả? Người ta biết lực hút van der Waals chỉ xuất hiện giữa hai vật thể khi được đặt "sát" ở khoảng cách nanomét. Trong trường hợp bàn chân thạch sùng, để tạo một lực bám hữu hiệu khoảng cách giữa các sợi lông con và mặt nền nhiều nhất là 2 nm,

tương đương với kích thước của 2 phân tử. Trên 2 nm, lực van der Waals biến mất.



Hình 2.2: Cấu trúc với nhiều thứ bậc của sợi lông bàn chân thạch sùng (xem thêm Hình 2.1D, E). Sợi lông con rất mềm nên có thể bám sát vào mặt nền lồi lõm rất hiệu quả [4].

Theo sự tính toán của Autumn, nếu toàn thể 6,5 triệu sợi lông con trên bốn bàn chân bám vào mặt nền cùng một lúc thì thạch sùng có thể phình ra to bằng một chú lợn nặng 120 kg nhưng vẫn còn dính trên trần nhà! Bốn bàn chân tí hon chịu một sức nặng 120 kg phải gọi là "siêu dính". Nếu một bàn chân có diện tích 1 cm^2 thì lực dính trung bình là 30 kg/cm^2. Mặc dù lực van der Waals yếu hơn các lực khác trong liên kết hóa học

(chemical bonding) như nối cộng hóa trị, nối ion, nhưng vì bề mặt tiếp xúc của cấu trúc nano trở nên cực lớn nên lực hút van der Waals tạo một sức chịu đáng kể. Trên thực tế, toàn bộ các sợi lông con không thể bám vào mặt nền cùng một lúc. Theo kết quả đo lường của Autumn, hai bàn chân trước của thạch sùng có thể chịu một sức nặng gần 2 kg [3]. Một cách chính xác hơn, diện tích bàn chân là 1 cm^2 nên lực dính do lực van der Waals là 1 kg/cm^2. Kinh nghiệm thường ngày cho biết nếu ta cắt 1 cm^2 băng keo văn phòng hay thậm chí dùng keo "super glue" gia dụng, các loại keo này không thể đạt được sức chịu 1 kg. Mặc dù con số này nhỏ hơn kết quả tính toán 30 lần (30 kg/cm^2), lực dính một ngón chân cũng đủ sức treo thạch sùng lơ lửng giữa trần nhà. Ngoài ra, động tác giở chân lên đặt chân xuống của thạch sùng hay chu kỳ từ bám dính đến tách rời (không dính) xảy ra rất nhanh, 20 lần trong một giây. Nếu toàn bộ các sợi lông con bàn chân bám vào mặt nền cùng lúc, e rằng bàn chân thạch sùng sẽ như đôi ủng dính bùn, làm sao có thể xoay trở để săn mồi, rượt đuổi? Phải nói cấu trúc của bàn chân thạch sùng là một sản phẩm tuyệt tác của tạo hóa được thiết kế để điều hòa sự bám dính và những động tác cơ học đến mức tối ưu.

2.4 Mặt dính nano nhân tạo

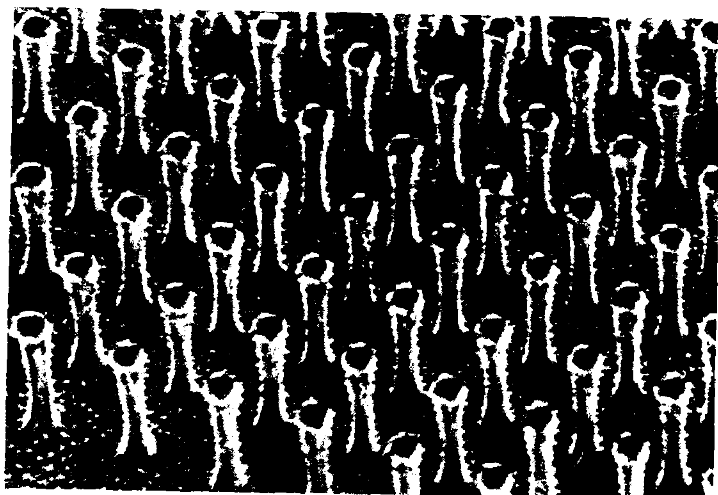
Sự khám phá và kết quả nghiên cứu của Autumn không chỉ thỏa mãn sự tò mò sinh học mà còn đặt ra một vấn đề thú vị cho công nghệ tự động điều khiển học. Bài

báo trên tờ *Nature* của Autumn và các cộng sự viên đã được trích dẫn rất nhiều lần trong giới nghiên cứu về khoa học bám dính (adhesion science), vì đây là một khái niệm dính khô hoàn toàn mới lạ, mang tính đột phá và đưa đến khả năng chế tạo các công cụ dính không keo, các dụng cụ "thông minh" lúc dính lúc không tùy vào tác động. Sự bám dính khô do lực hút van der Waals khác với bám dính ướt (wet adhesion) dùng chất keo thông thường. Bám dính ướt có liên quan đến sự tẩm ướt (wettability), sức căng bề mặt (surface tension) và năng lượng bề mặt của vật chất. Những vấn đề này ngoài phạm vi của bài viết nhưng đã được đề cập tỉ mỉ trong các sách giáo khoa.

Đặc tính của bám dính khô vượt ra ngoài những chi phối của định luật về "khoa học bề mặt" (surface science). Nó chỉ tùy thuộc vào hình dạng, kích thước và thiết kế của cấu trúc bề mặt nano mà trong trường hợp của bàn chân thạch sùng là hàng triệu những sợi lông con keratin để đạt đến diện tích tiếp xúc cực đại. Điều này có nghĩa là sợi nano của mặt dính nhân tạo có thể chế tạo từ bất cứ vật liệu nào miễn sao cho bề mặt tiếp xúc đạt đến một trị số lớn nhất. Năm 2002, Autumn cùng các đồng nghiệp là giáo sư Ron Fearing và Robert Full (University of California, Berkeley, Mỹ) tạo ra một bề mặt với các loại sợi polyester hay silicon. Polyester là vật liệu polymer dùng làm vải vóc hoặc các loại chai nhựa. Trên một diện tích 1 cm^2, Autumn, Fearing và Full tạo một bề mặt với 200 triệu sợi nano polyester có đường kính 700 nm (nhỏ hơn sợi tóc 100 lần)

(Hình 2.1F). Mặc dù to hơn sợi lông con của bàn chân thạch sùng (10 -15 nm), cấu trúc này vẫn tạo ra một lực bám dính là 6 kg/cm^2 nếu tất cả 200 triệu sợi đồng thời tác động lên mặt nền.

Năm 2003, Geim và các cộng sự viên chế tạo mặt dính với sợi polyimide (thương hiệu: Kapton) (Hình 2.3) [5]. Sợi có chiều dài 200 μm và đường kính 0,2 μm (= 200 nm). Ông dồn 100 triệu sợi trên một diện tích 1 cm^2. Mặt dính này có thể chịu một sức là 1 kg. Sau đó, ông dùng 0,5 cm^2 mặt dính để treo lơ lửng đồ chơi "Spiderman" nặng 40 g vào mặt thủy tinh (Hình 2.4). Tiếc rằng sau năm lần bám dính/tách rời, mặt dính mất hiệu năng. Geim cho rằng nguyên nhân chính là do tính thích nước của polyimide. Polyimide hút nước trên mặt thủy tinh làm giảm tính "bám sát" trên bề mặt và sau đó các sợi polyimide lại quyện vào nhau như mái tóc bị thấm nước làm mất đi bản chất nano của mặt dính. Sự thất bại của tính bền khiến Geim phải kiểm điểm lại lý tính của keratin làm nên các sợi lông bàn chân thạch sùng và ông nhận ra rằng keratin là một vật liệu sinh học ghét nước. Ông cũng nhìn nhận mặt dính của Autumn, Full và Fearing bền hơn vì polyester và silicon là các vật liệu ghét nước giống như keratin. Vì vậy, mặc dù trong việc thiết kế mặt dính không tùy vào bản chất vật liệu, nhưng để mặt dính có tính bền lâu dài hóa tính và lý tính của vật liệu phải tương tự với keratin.



Hình 2.3: Mặt dính nhân tạo polyimide của Geim. Sợi có chiều dài 200 μm và đường kính 0,2 μm (= 200 nm) [5].



Hình 2.4: Spiderman (người nhện) nặng 40 g bám vào mặt thủy tinh với mặt dính nhân tạo polyimide của Geim [5]

Gần đây, ống than nano cũng là một vật liệu thông dụng để tạo nên mặt dính không keo. Trong quá trình chế tạo ống than nano trong lò nung cao nhiệt (~1.000°C), các ống than có thể "mọc" thẳng đứng như một thân cây dài (đường kính ống khoảng 50 - 100 nm) dày đặc như một khu rừng nhiệt đới (tương tự như Hình 2.1F). Nhóm của giáo sư Liming Dai (University of Dalton, Mỹ) đã tạo được bề mặt ống than nano và 1 cm^2 của bề mặt này có thể chịu một sức kéo gần 3 kg (3 kg/cm^2) vượt hơn khả năng của bàn chân thạch sùng là 1 kg/cm^2 [6].

Khác với các loại băng keo văn phòng, vì cấu trúc sợi nano của bàn chân thạch sùng khi hai mặt bàn chân chập vào nhau, hiện tượng bám dính không xảy ra. Lý do là vì không có bề mặt tiếp xúc nên các sợi nano không bám được vào nhau. Điều này xem chừng như là một nghịch lý vì bàn chân thạch sùng vừa có thể bám, vừa không thể bám. Theo thường thức nếu không bảo quản kỹ lưỡng, băng keo có thể bám bụi làm giảm hiệu năng. Nhưng bàn chân thạch sùng thì không. Điều này có thể giải thích bằng hai lý do. Một mặt, chất keratin làm ra sợi lông bàn chân thạch sùng là một vật liệu sinh học ghét nước. Mặt khác, các sợi nano làm nên cấu trúc nano biến toàn bộ bàn chân thành mặt ghét nước giống như lá sen. Đây là hiệu ứng lá sen (lotus effect). "Nước đổ lá sen (môn)" hay "Nước đổ đầu vịt" là những thành ngữ quen thuộc nói tới sự không biết nghe lời, phục thiện của những cái đầu bướng bỉnh hay những chế độ có các ông quan mặt dày. Nhưng "lá sen" hay "đầu vịt" lại là những cấu trúc nano đặc biệt cho việc "tự làm sạch" (self-cleaning) cho các loại bề mặt, trong đó có bàn chân thạch sùng. Hiệu ứng này giúp thạch sùng bám dính/tách rời (attachment/detachment) hàng triệu lần trong suốt cuộc đời của mình mà bàn chân không mảy may bám chút bụi trần, lúc nào cũng nguyên vẹn như vừa được "bóc tem"! Hiệu ứng lá sen sẽ được đề cập trong Chương 3.

Bàn chân "lông lá" không phải chỉ có ở thạch sùng. Sau bài báo cáo khoa học đăng trên *Nature* của Autumn và cộng sự [3], bàn chân của các loại côn trùng có khả năng

leo tường, bám trần như bọ hung, ruồi, nhện... và người "anh em" với thạch sùng là kỳ nhông được khám nghiệm dưới góc nhìn của vật lý nano. Dưới kính hiển vi, người ta nhận diện những sợi lông ở kích thước nano dù khác nhau về hình dạng, mật độ tùy theo loại côn trùng, động vật, nhưng cơ chế bám dính chủ yếu vẫn là lực van der Waals. Mật độ các sợi lông bàn chân dày đặc ở những động vật to như thạch sùng, kỳ nhông nhưng thưa hơn ở côn trùng. Chẳng qua, thiết kế của thiên nhiên lúc nào cũng tối ưu và hợp lý, không thừa không thiếu. Mật độ các sợi lông gia tăng theo trọng lượng vật để tạo một sức chịu tương đương.

Nhằm tạo ra sản phẩm có những ứng dụng thực tiễn cho chân robot hay các dụng cụ dính không keo, ngoài việc mô phỏng cấu trúc nano phức tạp các nhà khoa học quan sát và phân tích từng động tác và cơ chế bám dính/tách rời của bàn chân thạch sùng một cách tỉ mỉ. Với các loại keo gia dụng (pressure-sensitive adhesive), ta cần một áp lực để ép sát hai bề mặt để gia tăng lực dính. Thạch sùng không dùng sức để làm việc này. Chúng chỉ đặt nhẹ bàn chân lên rồi khẽ kéo các ngón chân song song với mặt nền để cho các sợi lông con dễ tiếp giáp lên bề mặt. Lực hút van der Waals sẽ tác động vào bàn chân. Khi muốn giơ chân lên, các ngón chân cong lại đến một góc độ thích hợp kéo các sợi lông con rời khỏi mặt nền làm triệt tiêu lực van der Waals. Tất cả những động tác xảy ra trong một chu kỳ 50 mili giây (20 lần/giây).

Mô phỏng các động tác này quả là khó khăn. Tuy nhiên, điều này không làm chùn bước tiến sĩ Kimberly Turner (University of California, Santa Barbara, Mỹ). Năm 2007, Turner đã "trồng" được các sợi nano polymer trên mặt kim loại kền. Sau đó dùng từ lực làm di động lên xuống mặt kim loại này để các sợi nano polymer tiếp giáp hoặc rời xa mặt nền tạo ra chu kỳ bám dính/tách rời. Turner đã thí nghiệm thành công nhưng vẫn chưa đạt đến con số 20 lần/giây. Nhóm nghiên cứu của giáo sư Roger Quinn (Case Weatern Reserve University, Mỹ) đi xa hơn một bước là chế tạo ra một robot biết leo tường và bám trần nhà. Robot của ông và các cộng sự viên thật ra là một cái hộp nặng 87 g, chứa mô-tô nhỏ được điều khiển từ xa để quay bốn cái "chân" [7]. Mỗi chân là do bốn cái nan tạo thành. "Mặt dính thạch sùng" được gắn vào trên mỗi cái nan và con robot sẽ leo tường và đi trên trần nhà bằng những bước đi "lạch bạch".

Từ bài báo cáo của nhóm Autumn trong tạp chí *Nature* cho đến mặt dính di động của Turner và con robot của Quinn chỉ cần vài năm. Lực van der Waals trên bàn chân thạch sùng là một ẩn tàng của thiên nhiên như một thứ "rượu cũ" trong cái "bình cũ". Cũ là vì lực van der Waals hiện hữu từ khi vũ trụ xuất hiện và bàn chân thạch sùng không ngừng tiến hóa hàng triệu năm từ khi sinh vật có mặt trên quả địa cầu. Nhưng hai cái "cũ" này khơi dậy không ít niềm đam mê của các nhà khoa học, nhanh chóng đẩy mạnh sự tiến bộ của bộ môn nghiên cứu về "mặt dính

nano không keo". Tuy nhiên, họ sẽ phải cần một thời gian rất dài để tạo ra một con robot có khả năng như "tay leo trèo siêu hạng" thạch sùng. Nhìn lại cấu trúc của bàn chân thạch sùng, ta thấy có thứ bậc cấu tạo (structural hierachy) rõ rệt, từ những lá mỏng vắt ngang ngón chân đến các cụm lông, đến sợi lông chính rồi tủa ra những sợi lông con (Hình 2.1). Trong quá trình bám dính/tách rời, mặt nền tác động lên những sợi lông con, rồi đến sợi lông chính, đến các cụm lông, đến mặt ngón chân, đến ngón chân... Những tác động dây chuyền này của những thành viên trong cấu tạo có thứ bậc di chuyển từ cấp độ vi mô đến cấp độ vĩ mô một cách liên tục, trơn tru và hài hòa. Đó là lý do chính tại sao thạch sùng có thể bám/rời bề mặt 20 lần/giây. Trong khi đó "mặt dính thạch sùng" nhân tạo chỉ có hai thứ bậc: các sợi nano được hình thành trên mặt đệm dẻo. Hiển nhiên, cái cấu trúc nhân tạo này vẫn còn quá thô thiển so với cấu trúc hài hòa của thiên nhiên.

2.5 Tiềm năng ứng dụng

Những kết quả thực nghiệm của bàn chân thạch sùng không chỉ dừng ở việc nghiên cứu hàn lâm. Trong báo cáo phát minh năm 2004, Autumn, Full và Fearing đưa ra những khả năng ứng dụng của "chất dính không keo" hay "mặt dính thạch sùng" mà các ông cho là gần như vô hạn, bao gồm nhiều lĩnh vực từ y khoa, điện tử, chân robot, đến dụng cụ thể thao và đồ chơi trẻ con. Trong một tương lai gần, người ta có thể chế tạo những cây hút bụi tí

hon trang bị với "mặt dính thạch sùng" để nhặt những hạt bụi mirométtrên các *chip* vi tính; hoặc những dụng cụ để sắp xếp và điều chỉnh các bộ phận của hệ thống điện cơ vi mô (micro-electromechanical system, MEMS). Một sản phẩm mang tính "cách mạng" phát xuất từ một cấu trúc nano được hình thành qua sự mô phỏng thiên nhiên cần thời gian để thay đổi tư duy của khách hàng, để tìm thị trường và tiếp thị. "Mặt dính" có thể thay thế băng keo và các loại keo nước. Thị trường này rất lớn nhưng doanh thu có thể rất nhỏ vì với đặc tính dùng lại nhiều lần của "mặt dính", có ai muốn trở lại mua cho những lần kế tiếp?

2.6 Lời kết

Câu chuyện về bàn chân thạch sùng chỉ là một trong nhiều thí dụ về cấu trúc nano có những hiệu ứng cực kỳ thú vị và không biết trước được. Vì không thể biết trước nên con người phải đợi hơn 2000 năm để giải toả cái băn khoăn của Aristotle và 200 năm để làm sáng tỏ cơ chế bám dính không keo. Bàn chân thạch sùng cũng cho ta thấy khi vật chất bị thu nhỏ đến vài triệu, vài tỷ lần thì một đặc tính hay hiệu ứng nào đó sẽ lộ diện với số lần phóng đại tương đương. Sẽ còn hàng trăm hàng ngàn hay nhiều hơn nữa những cấu trúc nano trong thiên nhiên hiện hữu như một thách đố, ẩn tàng đâu đó để con người phát hiện và mô phỏng. Tiếc rằng, từ khi sự sống xuất hiện trên quả đất hàng triệu năm qua, vạn vật sinh sôi nảy nở rồi cuối cùng đi đến sự tuyệt diệt, đã mang theo nhiều bí ẩn chôn vùi

một thời thái cổ xa xăm. Nhưng có một điều khiến ta phải suy ngẫm là dù cấu trúc nano của vạn vật có thiên hình vạn trạng tạo ra muôn vàn chức năng kỳ thú, dù tồn tại hay biến mất theo thời gian, chúng không thể vượt ra ngoài phạm vi của các định luật vật lý chi phối từ vật nhỏ nhất đến vật to nhất, hữu cơ hay vô cơ, ngay từ những giây phút đầu khi vũ trụ khai sinh.

Tài liệu tham khảo và ghi chú

1. K. Autumn, *MRS Bulletin*, **32** (June 2007) 473.
2. Một thí dụ vật liệu thích nước là thủy tinh và ghét nước là cái chảo rán có phủ lớp Teflon. Trên mặt thủy tinh, vì "thích" nước nên nước có khuynh hướng dính trên mặt. Ngược lại, Teflon "ghét" nước khiến nước co lại thành những hạt tròn lăn trên mặt Teflon.
3. K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing and R. J. Full, *Nature*, **405** (2000) 681.
4. B. N. J. Persson, *MRS Bulletin*, **32** (June 2007) 486.
5. A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov and S. Y. Shapoval, *Nature Materials*, **2** (2003) 461.
6. L. Qu and L. Dai, *Adv. Mater.*, **19** (2007) 3844.
7. K. A. Daltorio, S. Gorb, A. Peressadko, A. D. Horchler, T. E. Wei, R. E. Ritzman and R. D. Quinn, *MRS Bulletin*, **32** (June 2007) 504.

Chương 3

MỸ HỌC TRONG CẤU TRÚC NANO: BỀ MẶT LÁ SEN VÀ HOA HỒNG

"God made solids, but surfaces were made by devils."

Wolfgang Pauli

3.1 Bức tranh đồng quê

Ao sen trong một ngôi đình làng bình dị hay một ngôi chùa tôn nghiêm là một hình ảnh vô cùng thân thiết của làng quê Việt Nam. Thấp thoáng trong đó cái tĩnh lặng của ao sen, cái lung linh của những giọt sương mai đọng trên thảm cỏ xanh, vo ve tiếng của những loài côn trùng bay qua lại, thỉnh thoảng nhẹ nhàng đáp xuống mặt nước làm lay động mặt hồ yên tĩnh. Đằng kia bờ ao, con vịt mẹ dẫn một đàn con mới nở luồn lách vào những khóm sen tìm mồi. Tất cả là những nét chấm phá thiên nhiên tạo thành một bức tranh mộc mạc đồng quê.

Vài năm trước, người viết có dịp ghé thăm Tây Hồ, thuộc thành phố Hàng Châu (tỉnh Chiết Giang, Trung Quốc). Một góc của Tây Hồ là hồ sen đẹp nổi tiếng từ

xưa. Một nhà thơ đời Tống khi dừng chân ở chốn này tức cảnh sinh tình viết lên một bài Đường thi tuyệt cú:

Tất cánh Tây Hồ lục nguyệt trung
Phong quang bất dữ tứ thời đồng
Tiếp thiên liên diệp vô cùng bích
Ánh nhật hà hoa biệt dạng hồng.

(Dương Vạn Lý)

Tạm dịch:

Cuối cùng Tây hồ đi vào tháng sáu
Cảnh vật không như bốn mùa trong năm
Lá sen xanh biếc tiếp nối đến chân trời
Hoa sen phản ánh mặt trời khoe dáng hồng đặc biệt.

Đại văn hào Nguyễn Du cũng có lúc thả hồn nhớ thương cho một bóng hồng của một chân trời cũ, gửi gắm lòng mình vào bài thơ *Mộng đắc thái liên* (Nằm mộng thấy hái sen). "*Liên diệp hà thanh thanh. Liên hoa kiều doanh doanh*" (Lá sen, ôi, xanh xanh. Hoa mơn mởn xinh xinh). Nhà thơ cũng khuyên có hái thì hái nhẹ nhàng, chớ có xô bồ bẻ hoa ngắt lá: "*Thái chi vật thương ngẫu. Minh niên bất phục sinh*" (Hái hoa đừng hại ngó. Sang năm hoa chẳng sinh).

Câu ca dao "*Trong đầm gì đẹp bằng sen. Lá xanh bông trắng lại chen nhụy vàng...*" nói lên loài sen khiêm tốn không chỉ

góp phần vào việc mỹ hóa cảnh vật trong thi ca, mà còn là một biểu tượng của Phật giáo tượng trưng cho sự tinh khiết. Đức Phật ngồi trên tòa sen, hoa sen nở theo từng bước chân đi của Đức Phật, những đóa hoa sen "gần bùn mà chẳng hôi tanh mùi bùn", là hình ảnh của sự tinh khiết trong Phật tính, căn bản gọt giũa được những nỗi đau trần thế, gắn liền với niềm tin trong đạo Phật. Thật ra, "gần bùn mà không hôi bùn" của hoa sen chỉ là cách nói dân gian hơi cường điệu vì từ sự quan sát khách quan sự tinh khiết trong tinh thần Phật giáo không những nhìn thấy ở hoa sen mà còn ở lá sen.

Sen tượng trưng cho sự trong sạch trong phạm trù tôn giáo và điều này cũng đúng theo các định luật khoa học chi phối bề mặt lá sen. Những giọt nước lăn tròn trên lá sen đồng thời cũng cuốn trôi đi những chất bẩn, bụi bặm trên lá. Trong hai thập niên gần đây, đã có nhiều quyển sách và các bài tham luận nói về sự tương hợp giữa khoa học và Phật học trên phương pháp luận và lề lối tư duy. Loài sen khiêm tốn và trong sạch ngẫu nhiên trở thành một giao điểm khác của Phật học và khoa học, trong đó lá sen là một đối tượng nghiên cứu quan trọng về "bề mặt tự làm sạch" trong công nghệ nano. Ngoài lá sen, những gì kề cận với nước trong bức tranh đồng quê như lông vịt và chân các loài côn trùng, như con muỗi nước (water strider) đều có bề mặt ghét nước (hydrophobic), đẩy nước (water repellent) để tránh sự thấm ướt. Câu nói "Nước đổ lá sen" (hay là: lá môn, lá khoai) hay "Nước đổ đầu vịt" là

một tục ngữ dân gian quen thuộc thể hiện sự quan sát mang tính khoa học và đem chúng ta đến rất gần cái "mỹ học thực dụng". Nhưng người ta phải đợi đến năm 1997 mới hiểu rõ được hiệu ứng "nước đổ lá sen" từ bề mặt cấu trúc nano của lá sen [1].

Đối nghịch với hoa sen chân chất, hoa hồng thuộc về trường phái yểu điệu "quyến rũ". *Có tiếng oanh ca bên bờ tường vi...* [2]. Như Nguyễn Du nằm mộng thấy hoa sen trong niềm nhớ nhung của ngày tháng cũ, Song Ngọc mênh mang tìm về ký ức của chốn xưa một thời, *có dáng em tôi áo trắng nghiêng nghiêng đường chiều.* Tường vi là tên tiếng Hán của hoa hồng. "Giọt mưa trên cánh hoa hồng" (raindrops on roses) là một cụm từ lãng mạn vượt thời gian trong thi ca phương Tây và cũng là một đề tài ưa chuộng của nghệ thuật nhiếp ảnh. Một điều đặc biệt khác tương phản với lá sen là giọt nước đọng trên hoa hồng tròn trĩnh, lung linh trong ánh nắng nhưng không di động. Lấm tấm những giọt mưa như làm hoa đẫm lệ. Giọt nước bám chặt, dù lật ngược đóa hoa giọt nước cũng không màng rơi xuống đất. Có phải cái "quyến rũ" là đây? Đem một cánh hoa hồng đến tặng người yêu cũng đừng quên rắc nước lên hoa làm tăng cái vẻ đài các và nói lên cái tình "gắn bó" như nước với hoa!

Trở lại thực tế khoa học, tuy cùng là thực vật nhưng nguyên nhân nào làm giọt nước di động trên lá sen nhưng lại bất động trên hoa hồng? Chúng ta hãy tìm sự khác biệt giữa cấu trúc vi mô của hai loài thực vật này và khám phá

một loại bề mặt với cái tên khoa học lạ tai: bề mặt "cực ghét" nước (superhydrophobic surface).

3.2 Bề mặt và khoa học bề mặt

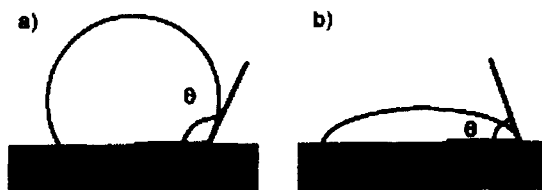
Trước khi nói đến bề mặt lá sen ta hãy bàn sơ lược về các khái niệm tổng quát về bề mặt. Trong tiếng Nhật, thuật ngữ "bề mặt" được gọi là *hyomen* (biểu diện), diễn Nôm là "mặt bên ngoài". Người ta bảo "xem mặt mà bắt hình dong", nhưng ít khi ta có thể "xem mặt để đoán lòng người". Một anh chàng điển trai ăn mặc bảnh bao, nói năng lưu loát, cũng có thể là chàng sở khanh gạt tình lẫn tiền. Một ông lái chiếc xe hơi cà tàng, ăn mặc xuề xòa trông hơi ngu, nhưng có thể là một bậc trí giả lại có bạc triệu đô la trong tay! Đó là những bất ngờ không thể tiên liệu nhưng lại thường gặp trong giao tế hằng ngày. Sự tương quan giữa tính chất bề mặt và tính chất khối (bulk properties) của vật liệu cũng có một sự tương tự. Đặc tính muôn vẻ của bề mặt không những tùy thuộc vào tính chất khối cố hữu mà còn tùy vào mô dạng của mặt. Cái kỳ lạ và bất thường của bề mặt làm giáo sư Wolfgang Pauli (giải Nobel Vật lý, 1945) có lần phải thốt lên: "*God made solids, but surfaces were made by devils*" (Chúa tạo ra chất rắn, nhưng bề mặt được ma quỷ làm nên). Dù có thể là do ma quỷ nhưng con người chế ngự được ma quỷ một cách tài tình và tận dụng những đặc tính bề mặt tạo ra nhiều ứng dụng trong sinh hoạt thường nhật.

Bề mặt chi phối đặc tính của vật thể ở tất cả mọi kích cỡ. Ở cấp độ vĩ mô (kích thước m, cm), hình dạng bề mặt của xe hơi, máy bay, tàu thủy điều chỉnh khí lưu và thủy lưu làm giảm sức cản của không khí hay nước; phân tán sóng radar gia tăng hiệu quả "tàng hình". Ở cấp độ trung mô (kích thước mm, micromét), mô dạng của bề mặt ảnh hưởng đến sự phản chiếu ánh sáng, âm thanh, truyền nhiệt, ma sát, mài mòn (wear), ăn mòn (corrosion). Ở cấp độ vi mô nanomét, sự tương tác giữa phân tử của hai môi trường khác nhau dẫn đến sức căng bề mặt, sự thấm ướt, sự bám dính (adhesion), tính ghét nước (hydrophobicity) và thích nước (hydrophilicity).

Khoa học bề mặt (surface science) là một bộ môn quan trọng mà cơ sở của nó dựa trên năng lượng bề mặt (surface energy), sức căng bề mặt, lực mao quản, độ thấm ướt (wettability), sự bám dính và phức tạp hơn nữa là nhiệt động học bề mặt và sự tương tác giữa các phân tử ở bề mặt. Tất cả những yếu tố này gần như xuất hiện trong tất cả mọi sinh hoạt thường nhật của chúng ta. Hãy lấy sự thấm ướt làm thí dụ. Mỗi buổi sáng sau khi thức dậy, ta phải rửa mặt, đánh răng, cạo râu (cho phe mày râu), trang điểm, đánh son (cho phe tóc dài). Chiều về vo gạo, nấu cơm, sau đó rửa chén bát, giặt quần áo, tắm rửa, gội đầu v.v... Tất cả những hoạt động này đều liên hệ đến sự thấm ướt. Nhớ lại những ngày ở thập niên 50, 60 của thế kỷ trước khi những thỏi xà bông "72 phần dầu" là phương tiện duy nhất làm sạch các vết nhơ, việc giặt giũ cần sức

mạnh cơ bắp đã đè nặng trên đôi vai của những người vợ hiền... Sự ra đời của bột giặt làm giảm sức căng bề mặt của nước, gia tăng sự thấm ướt trên mặt đồ giặt và chỉ cần tác động nhẹ của máy giặt đủ tẩy các vết nhơ, đã làm nhẹ gánh nội trợ của người phụ nữ trong sinh hoạt gia đình.

Tuy nhiên, không phải lúc nào ta cũng cần sự thấm ướt. Sự thấm ướt liên quan đến sự dính (adhesion) và bề mặt "thích" nước (hydrophylic). Có những ứng dụng cần sự không thấm ướt và ta phải nhờ đến những bề mặt "ghét" nước (hydrophobic). Bề mặt thích nước như kim loại, thủy tinh sẽ làm nước chảy loang ra làm thành một vũng nhỏ dính vào bề mặt. Bề mặt ghét nước làm cho nước co lại thành hạt tròn giống như viên bi có thể di động qua lại. Chảo rán phủ lớp Teflon [3] không dính là bề mặt ghét nước thông dụng trong nhà bếp. Hình dạng một giọt nước trên bề mặt thích nước và ghét nước được phác họa trong Hình 3.1.



Hình 3.1: (a) Giọt nước trên bề mặt ghét nước (hydrophobic) và (b) giọt nước trên bề mặt thích nước (hydrophilic).

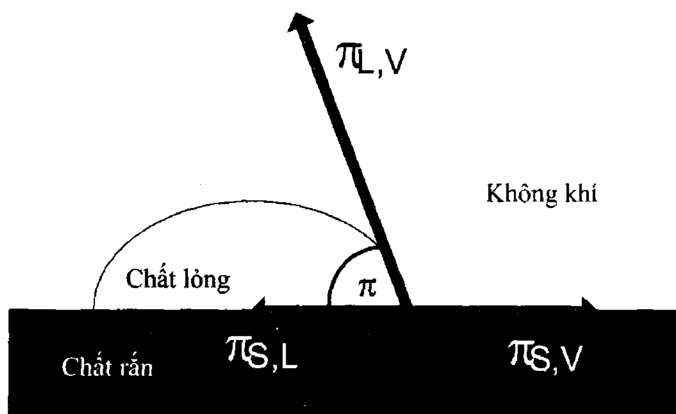
Góc tiếp xúc (contact angle) θ mà ta có thể quan sát dễ dàng từ các giọt nước trên các loại bề mặt là một lượng dễ đo đạc nhưng cũng là một biến số vĩ mô cực kỳ quan trọng biểu hiện những tương tác giữa các phân tử nước và phân tử của bề mặt chất rắn. Góc tiếp xúc là một biến số cho biết độ ghét/thích nước của bề mặt. Khi góc tiếp xúc nhỏ hơn 90°, ta có bề mặt thích nước, lớn hơn 90° là bề mặt ghét nước (Hình 3.1). Nếu có sự tương thích giữa phân tử nước và phân tử chất rắn ta có bề mặt thích nước, càng tương thích góc tiếp xúc càng nhỏ tiến đến trị số zero. Ngược lại, nếu chúng "ghét" nhau ta sẽ có hiện tượng "đèn nhà ai nấy sáng", các phân tử nước không giao thiệp với anh láng giềng chất rắn; giọt nước sẽ co tròn và góc tiếp xúc trở thành góc tù. Khi góc tiếp xúc lớn hơn 150°, bề mặt trở nên "cực ghét" nước (superhydrophobic). Giọt nước co lại thành hình cầu như ta thường thấy trên chảo rán phủ Teflon, góc tiếp xúc tiến đến 180°. Do diện tích tiếp xúc giữa giọt nước và bề mặt rất nhỏ, sự bám dính không xảy ra, giọt nước di động khi bề mặt bị nghiêng.

Sự khảo sát hình dạng của giọt nước trên bề mặt có lịch sử hơn 200 năm. Năm 1805, Young đã đưa ra một công thức nổi tiếng nhưng đơn giản dựa vào sự cân bằng lực tại mặt tiếp giáp (Hình 3.2),

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL}$$

Ở đây, góc tiếp xúc θ là góc ở trạng thái cân bằng trên một mặt phẳng; γ_{SV} là năng lượng bề mặt của chất nền; γ_{LV} là năng lượng bề mặt của chất lỏng (còn gọi là sức căng bề

mặt) và γ_{SL} là năng lượng giữa mặt tiếp xúc giữa chất nền và giọt chất lỏng.



Hình 3.2: Sự liên hệ giữa góc tiếp xúc theta và năng lượng bề mặt theo công thức Young (Nguồn: http://lotus- shower.isunet.edu).

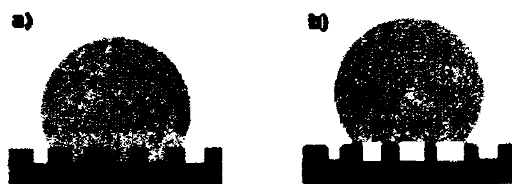
Giản lược những chứng minh toán học rườm rà, năng lượng bề mặt được dùng để phỏng đoán bề mặt đó thích hay ghét nước. Theo định nghĩa, năng lượng bề mặt là năng lượng dùng để "bẻ đôi" một vật liệu. Như vậy, vật liệu cứng như kim cương sẽ đứng đầu bảng, kế đến là gốm sứ, kim loại và sau cùng là các loại polymer (Bảng 1). Một vật liệu có năng lượng bề mặt càng cao thì bề mặt của nó lại càng thích nước. Ngược lại, các vật liệu polymer như polyethylene (bọc nhựa gia dụng) và Teflon có trị số ở cuối bảng nên là các vật liệu ghét nước.

Bảng 1: Năng lượng bề mặt của
các vật liệu thông dụng [4-5]

Vật liệu	**Năng lượng bề mặt (mJ/m^2)**
Kim cương	9.820
Bạch kim	2.340
Đồng	1.670
Vàng	1.410
Sắt	1.360
Silicon	1.240
Bạc	1.140
Kẽm	830
Silica (thành phần chính của thủy tinh)	290
Sáp paraffin	50
Polyethylene	32
Teflon	16

Một quan sát quan trọng khác là khi giọt nước (hay giọt chất lỏng) nhỏ lên bề mặt lồi lõm hay bề mặt rỗ của một

thể xốp (porous) có nhiều lỗ thủng, góc tiếp xúc sẽ biến đổi. Như vậy, góc tiếp xúc không những tùy thuộc vào năng lượng bề mặt của chất nền mà còn bị ảnh hưởng bởi mô dạng của bề mặt (Hình 3.3). Nói một cách dễ hiểu, sự lồi lõm làm bề mặt thích nước càng thích nước (góc tiếp xúc nhỏ hơn) và bề mặt ghét nước càng ghét nước (góc tiếp xúc lớn hơn). Lý thuyết của Wenzel, Kossen và Cassie (xem Phụ lục) đã dự đoán được điều này và thí nghiệm đã thực chứng được lý thuyết. Những lý thuyết này xuất hiện khoảng 70 năm trước dựa trên những lý luận khá đơn giản, thậm chí công thức của Wenzel chỉ là một đề nghị mang tính trực giác nhưng được bổ sung một cách hợp lý qua lý luận của Kossen (Phụ lục). Công thức Cassie được dùng cho trường hợp bọt không khí bị kẹt dưới đáy giọt nước (Hình 3.3b). Theo công thức này bọt không khí càng nhiều thì góc tiếp xúc càng lớn, tức là làm bề mặt càng ghét nước hơn. Ta sẽ thấy công thức Cassie giải thích một cách tài tình những thí dụ thực tế được đề cập bên dưới.



Hình 3.3: Giọt nước trên bề mặt lồi lõm: (a) dạng Wenzel và (b) dạng Cassie.

3.3 Bề mặt lá sen

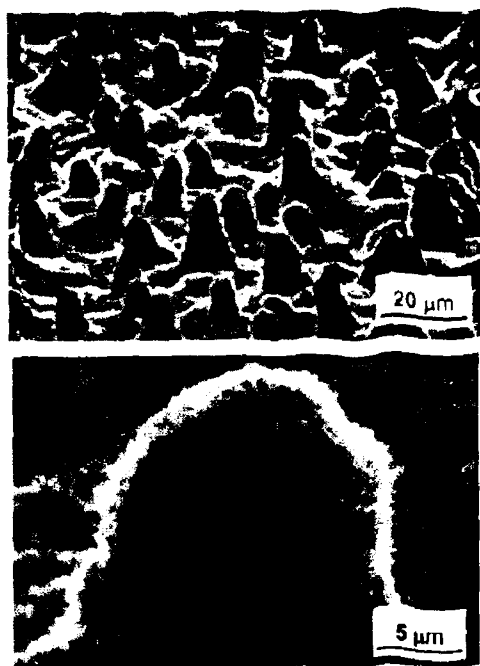
Có một điều làm ta ngạc nhiên là mặc dù những công thức cơ bản về khoa học bề mặt có một lịch sử lâu dài và rất nhiều công trình thực nghiệm cũng như lý thuyết đã được công bố trong nhiều năm qua, nhưng cộng đồng khoa học phải đợi đến năm 1997 mới biết đến "hiệu ứng lá sen" (lotus effect) (Hình 3.4) được phát hiện không phải bởi các nhà vật lý học hay hóa học mà bởi hai nhà thực vật học người Đức, Barthlott và Neinhuis (University of Bonn, Đức) [1]. Có lẽ đây cũng do ảnh hưởng của nền công nghệ nano đã làm thay đổi tư duy và lề lối nghiên cứu ở mức độ nano tinh tế hơn.



Hình 3.4: Hiệu ứng lá sen

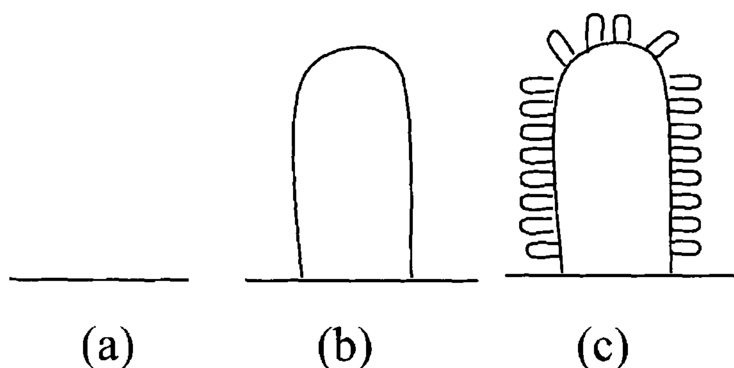
Dưới kính hiển vi điện tử, người ta quan sát được những khối u ở kích thước micromét (một phần ngàn mm), trên những khối u này dày đặc những khối u nhỏ hơn được phủ bởi một loại sáp [6] (Hình 3.5). Cũng như bàn chân thạch sùng trong Chương 2, đây là một cấu trúc có thứ bậc (hierarchical structure). Thứ nhất là mặt nền, sau đó là các

khối u micromét, kế đến là cấu trúc nanomét và sau cùng là lớp sáp phủ cực mỏng. Lớp sáp thực vật này là một bề mặt ghét nước có năng lượng bề mặt thấp như sáp paraffin (Bảng 1). Theo lý thuyết của Wenzel (hay Kossen), cấu trúc lồi lõm, xù xì gia tăng tính ghét nước của bề mặt ghét nước. Điều này được thấy rõ trên bề mặt lá sen. Bề mặt lá sen là một bề mặt cực ghét nước có góc tiếp xúc là 161°.

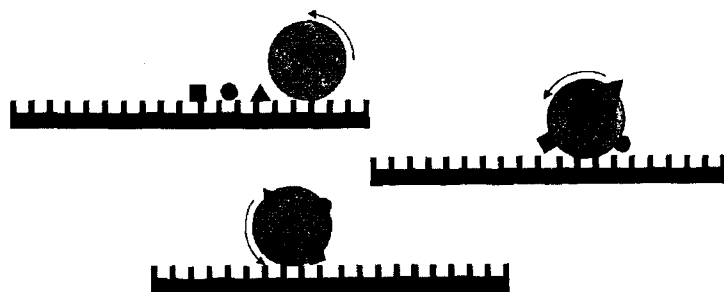


Hình 3.5: Cấu trúc hai thứ bậc của lá sen: Khối u lớn trên mặt lá (hình trên) và hình phóng đại của khối u lớn (hình dưới) cho thấy các khối u nhỏ nanomét xuất hiện li ti trên mặt khối u lớn [6].

Dựa trên thành quả của Barthlott và Neinhuis, nhóm của giáo sư Lei Jang (Viện Hàn lâm Khoa học Trung Quốc) tìm hiểu bề mặt lá sen qua góc nhìn vật lý và vật liệu học [7]. Theo giáo sư Jang và các cộng sự viên, cấu trúc thứ bậc của bề mặt lá sen trong đó các khối u nanomét mọc trên các khối u micromét không phải là một việc ngẫu nhiên. Bề mặt xù xì ở cấp độ micromét như cái chảo rán Teflon cũng đủ làm gia tăng sự ghét nước của bề mặt. Tạo hóa tạo ra vạn vật với những chức năng không thừa không thiếu. Như vậy, các khối u nanomét có tác dụng gì? Khi lá sen là bề mặt phẳng chỉ có chất sáp không thôi, trị số của góc tiếp xúc là 104°. Chất sáp cho bề mặt tính ghét nước nhưng chưa phải "cực ghét". Jang và cộng sự viên dùng hình học fractal để xem ảnh hưởng của khối u. Khi có sự hiện diện của những khối u nanomét, góc tiếp xúc θ gia tăng đột biến vượt qua trị số 150° trở thành bề mặt cực ghét nước (Hình 3.6). Cũng vì những khối u nanomét, giọt nước chỉ có 3 % diện tích tiếp xúc với bề mặt lá sen. Điều này đưa đến một kết quả hiển nhiên là giọt nước có thể di động tự do khi bề mặt nghiêng và cuốn theo bụi bặm cho lá sen đặc tính tự làm sạch (self-cleaning) (Hình 3.7).



Hình 3.6: Cấu trúc micro/nano của khối u làm gia tăng góc tiếp xúc: (a) bề mặt trơn với chất sáp, $\theta = 104°$, (b) bề mặt với khối u lớn, $\theta = 150°$ và (c) bề mặt với khối u lớn và khối u nanomét, $\theta = 160 - 180°$ [8].



Hình 3.7: Cơ chế "tự làm sạch" trên lá sen: giọt nước tròn cuốn trôi bụi rác (Nguồn: http://lotus- shower.isunet.edu).

Ngoài lá sen, biểu bì của các loài côn trùng cũng có hiệu ứng ghét nước. Hãy lấy con muỗi nước làm một thí dụ

(Hình 3.8). Con muỗi nước nhờ những cái chân không thấm nước không những có thể đứng mà còn có thể di chuyển rất nhanh trên nước giống như cao thủ võ lâm phi thân trong truyện chưởng Kim Dung! Ngoài ra, nếu ta chú ý một chút hai con có thể đậu chồng lên nhau làm cái việc di truyền nòi giống nhưng vẫn không bị chìm trong nước! Về phương diện này, tạo hóa quả thật là chu đáo. Có lẽ quan sát này gợi lên sự tò mò của giáo sư Lei Jang [8]. Kết quả đo lường của ông và cộng sự viên cho biết một cái chân có thể chịu được 15 lần trọng lượng con muỗi nước. Thông thường, một con muỗi nước có 6 cái chân, như vậy trên lý thuyết 90 con có thể đậu chồng lên nhau cùng làm xiếc đi trên mặt nước.



Hình 3.8: Con muỗi nước.

Jang và cộng sự viên đi sâu vào vấn đề bằng cách định tính biểu bì của chân muỗi nước. Biểu bì tiết ra một loại

sáp có góc tiếp xúc của nước trên biểu bì là 105°. Giống như sáp của lá sen, con số này cho biết biểu bì có đặc tính ghét nước nhưng vẫn chưa phải là cực ghét nước ($\theta > 150°$); điều kiện cần để muỗi nước có khả năng đi lại trên mặt nước. Kính hiển vi điện tử cho thấy chân của muỗi nước có những sợi lông con, đầu nhọn có hình dạng cây kim dài với đường kính vài micromét đến vài trăm nanomét. Khi giọt nước nhỏ lên biểu bì với những sợi lông con thì góc tiếp xúc tăng đến 168°, biểu hiện tính cực ghét nước. Dùng công thức Cassie (Phụ lục) để tính toán, ta biết được tỷ suất bọt không khí dưới chân con muỗi nước là 97%. Vì chân không thích nước nên bọt không khí xuất hiện; vì là bọt không khí nên chúng như cái phao làm cái chân nổi bềnh. Tuy cấu trúc chân của con muỗi nước không có nhiều thứ bậc và phức tạp như bàn chân thạch sùng (Chương 2), song cấu trúc tương đối đơn giản này cũng đủ làm gia tăng đặc tính ghét nước của chân muỗi. Cũng nên nhắc lại là nhờ hàng triệu sợi lông con nanomét, bàn chân thạch sùng là bề mặt cực ghét nước và không bám bụi.

3.4 Giọt mưa trên cánh hoa hồng

Giọt nước co tròn lại trên bề mặt cực ghét nước như cái chảo rán phủ Teflon hay lá sen và di động như một viên bi khi bề mặt bị nghiêng. Có phải đây là một liên hệ nhân quả và liệu ta có thể kết luận rằng là "cực ghét nước" đồng nghĩa với sự "không bám dính"? Trước khi đi đến một kết

luận, ta hãy thử khoác chiếc áo len đi trong một chiều mưa phùn gió lạnh... Phải là mưa phùn vì ta không muốn ướt như con gà mắc nước; phải có gió để ta có thể quan sát sự di động của giọt mưa. Những giọt mưa nhỏ li ti đọng trên chiếc áo len tạo thành những giọt nước tròn dính trên mặt áo nhưng không lăn xuống. Lý do là giữa những sợi lông con của chiếc áo len là một lớp không khí tạo ra bề mặt ghét nước gia tăng góc tiếp xúc làm cho giọt nước co tròn lại (Phụ lục). Quan sát chiếc áo len kỹ một chút, ta sẽ thấy nhiều sợi lông con đâm xuyên qua giọt nước, tác dụng như cái phanh kiềm chế sự di động. Sương mai trên lá cỏ cũng là một hiện tượng tương tự (Hình 3.9). Có lẽ những bọt không khí dưới chân con muỗi nước cũng bị các sợi lông đầu kim nanomét xuyên qua và ghìm chặt để con muỗi có thể dễ dàng trượt trên mặt nước mà không sợ bọt không khí vuột ra ngoài.



Hình 3.9: Sương mai trên cỏ (Nguồn: Wikipedia).

Bây giờ ta hãy xem "giọt mưa trên cánh hoa hồng". Cánh hoa lả lơi trong gió, giọt nước tròn lung linh trong ánh nắng như hạt kim cương. Giọt nước tròn chứng tỏ cánh hoa có bề mặt cực ghét nước. Nhưng sự bám dính lại cho dấu hiệu sự thích nước. Quả là một điều cực kỳ mâu thuẫn. Tuy nhiên, khi ta nhớ lại những giọt mưa phùn trên áo len hay sương mai trên lá cỏ thì sự mâu thuẫn dần dần được giải tỏa. Chỉ khác là trên hoa hồng không có những sợi lông con như chiếc áo len hay lá cỏ kiềm chế sự di động. Như vậy, cấu trúc vi mô của hoa hồng phải có một mô dạng đặc biệt. Dưới kính hiển vi điện tử, bề mặt hoa hồng xuất hiện một cấu trúc vi mô có

hai thứ bậc: (1) những "ngọn đồi" kích cỡ micromét nằm ngang dọc theo một thứ tự nhất định và (2) trên đầu những ngọn đồi tí hon này xuất hiện nhiều khe nano (Hình 3.10).

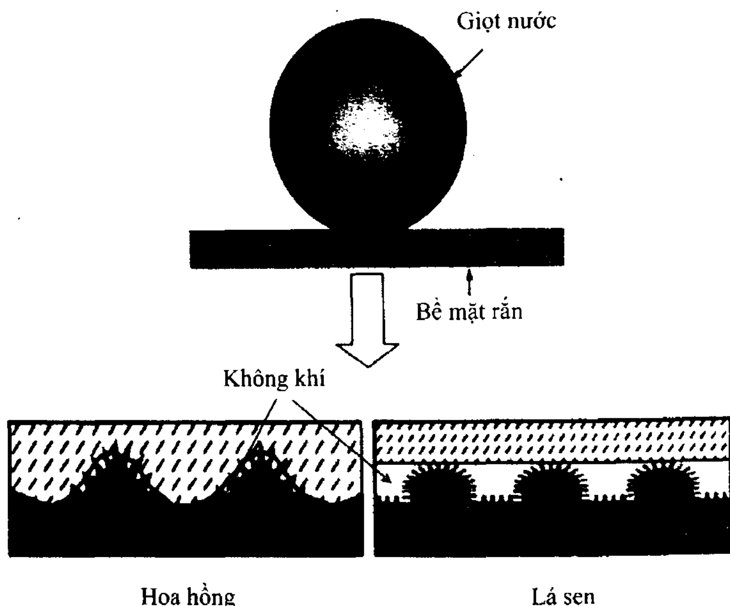


Hình 3.10: Những "ngọn đồi" micromét trên cánh hoa hồng (hình trái) và các khe nano trên đỉnh đồi (hình phải) [9].

Việc hợp tác nghiên cứu giữa nhóm của giáo sư Lin Feng (Đại học Thanh Hoa, Bắc kinh) và giáo sư Lei Jang (Viện Hàn lâm Khoa học Trung Quốc) đã giải mã phần nào sự mâu thuẫn. Đây là một hiện tượng bình thường nhưng khi đặt trong góc nhìn phân tích khoa học nó trở thành một đề tài nghiên cứu mới lạ. Khi những dòng chữ này được viết thì bài báo cáo của Feng, Jang và các cộng sự viên vừa mới được công bố trên tạp chí nổi

tiếng chuyên về bề mặt, *Langmuir* [9]. Lần đầu tiên cơ cấu bám dính trên cánh hoa hồng hay là "hiệu ứng cánh hoa" (petal effect) được khảo sát và cơ chế vừa ghét nước vừa thích nước được giải thích.

Hình 3.11 cho thấy cách tiếp xúc của nước với bề mặt lá sen và hoa hồng hoàn toàn khác nhau. Trong khi những khối u của lá sen "đội" giọt nước tạo ra một lớp không khí bị kẹt lại bên dưới, nước thấm vào chỗ trũng giữa các "ngọn đồi" trên mặt hoa hồng nhưng không thấm vào những khe nano ở đỉnh và sườn đồi. Lớp không khí này làm cho bề mặt hoa hồng ghét nước theo đúng như công thức Cassie. Góc tiếp xúc của giọt nước là 152°, chứng tỏ bề mặt cánh hoa là cực ghét nước, nhưng sự tiếp xúc giữa nước và bề mặt ở các chỗ trũng tạo ra lực van der Waals làm nước bám dính vào bề mặt cánh hoa. Sự bám dính do lực van der Waals giống như bàn chân thạch sùng bám vào trần nhà.



Hình 3.11: Sự khác biệt giữa giọt nước trên cánh hoa hồng và lá sen [9].

Hoa hồng không phải là loài hoa duy nhất có hiệu ứng đặc biệt này. Nếu ta quan sát xung quanh và lướt trang nhiếp ảnh Flickr với chủ đề "giọt nước trên hoa", ta sẽ thấy một số hoa khác cũng có đặc tính tương tự nhưng cấu trúc vi mô của cánh hoa sẽ khác theo từng loài. Điều này cho nhà khoa học nhiều lựa chọn và mô phỏng cấu trúc cánh hoa trong việc tạo bề mặt nhân tạo

có "hiệu ứng cánh hoa" tối ưu với cấu trúc vi mô giản tiện nhất.

3.5 Những tiềm năng ứng dụng và triển khai tương lai

Năm 1994, bằng sáng chế (patent) liên quan đến "hiệu ứng lá sen" của Barthlott được đăng ký và chấp thuận. Sau đó, ông làm việc với một công ty sơn để chế tạo sơn Lotusan với "hiệu ứng lá sen". Giống như lá sen, bề mặt được phủ loại sơn này là bề mặt ghét nước. Nước chảy dễ dàng cuốn theo bụi bám trên mặt, tức là có khả năng tự làm sạch [10].

Đương nhiên, sản phẩm đại trà này không có một cấu trúc thứ bậc trật tự như lá sen. Theo sự suy luận của người viết, bản chất của loại sơn này có tính ghét nước, sau khi phun hoặc phủ lên, một lớp phim được hình thành có bề mặt lồi lõm với những mô dạng ngẫu nhiên (random) ở kích cỡ micromét. Như đã đề cập ở trên, sự lồi lõm xù xì gia tăng tính ghét nước của bề mặt ghét nước. Vì vậy, hai yếu tố ghét nước và bề mặt lồi lõm của sơn Lotusan - dù được hình thành với cấu trúc ngẫu nhiên, vô thứ tự - đủ để tạo một bề mặt tự làm sạch. Sơn này có thể phủ lên mái nhà để tránh sự đóng tuyết vào mùa đông ở những xứ lạnh hoặc dùng để sơn các bức tường công cộng để tránh vẽ bậy, loạn bút.

Lotusan có thể phát triển thành sơn xe hơi cho những kẻ lười rửa xe (trong đó có cả người viết!). Khả năng áp

dụng sơn cực ghét nước vào ngành hàng hải sẽ giải quyết được nhiều vấn đề bảo trì thân tàu và làm giảm chi phí vận hành. Thứ nhất, sơn có cơ năng chống sự đóng bám (anti-fouling) của rong rêu, vi sinh vật ở đáy tàu. Thứ hai, sơn làm giảm sức cản (drag) của nước khiến tàu chạy nhanh hơn và tiết kiệm nhiên liệu. Nếu được phủ lên tàu ngầm, sức cản của nước sẽ giảm và nhờ vậy âm thanh do sự trượt của nước dọc theo mặt tàu bớt đi tiếng ồn - đây là một yếu tố tối quan trọng cho sự thao tác và sống còn của chiếc tàu ngầm. Tuy nhiên, từ Lotusan sơn tường đến việc áp dụng cho công nghệ ô tô, tàu thủy và tàu ngầm, người ta cần phát triển nhiều khía cạnh kỹ thuật khác để sơn có độ bóng cho xe hơi và duy trì chức năng chống lão hoá và "tự làm sạch" trong nước biển.

Lớp phủ có "hiệu ứng lá sen" còn được áp dụng vào tơ sợi cho các loại vải chống nước và rất quan trọng trong các dụng cụ y khoa chống sự kết tập của tế bào trong lúc phẫu thuật. Linh kiện của hệ thống điện cơ vi mô (micro-electromechanical systems, MEMS) cũng cần đến "hiệu ứng lá sen". Linh kiện cấu trúc của các hệ thống này ở thứ nguyên micromét. Ở kích cỡ này, trọng lượng không còn là vấn đề nhưng sự bám dính giữa các linh kiện sẽ xảy ra làm sự thao tác trong việc lắp ráp trở nên khó khăn. Lớp phủ cực ghét nước chống bám dính làm quá trình lắp ráp trở nên dễ dàng. Ngoài ra, bề mặt ghét nước còn có đặc tính gia tăng tính chống ma sát. Các linh kiện di động, quay tí hon như bánh răng cưa, piston của MEMS không

thể bôi dầu nhờn như các linh kiện trong động cơ to. Chúng cần một bề mặt cực ghét nước để gia tăng đặc tính chống mài mòn.

Hiện nay, các nhà khoa học có khả năng tạo ra các bề mặt lồi lõm từ mức micromét đến nanomét trên nhiều loại bề mặt (kim loại, polymer, các hợp chất hữu cơ và vô cơ) với kỹ thuật như khắc mòn (etching), in litô (lithography), kết tủa (deposition), bốc hơi (vaporization), màng phân tử tự ráp (molecular self-assembled film), sol - gel v.v... Kỹ thuật tạo hình bề mặt từ ống than nano, ống oxide vô cơ nano, ống polymer nano với những chức năng khác nhau cũng đóng góp vào việc tạo ra nhiều loại bề mặt nano. Tất cả những kỹ năng này giúp nhà khoa học điều chỉnh độ thích/ghét nước của bề mặt, từ cực ghét nước đến cực thích nước. Ngoài ra, đã có những báo cáo về bề mặt "thông minh" cảm ứng với sóng điện từ (thí dụ: tia tử ngoại) tự biến đổi qua lại độ thích/ghét nước.

Bề mặt cánh hoa hồng trở thành một đề tài rất mới. Bài báo của Feng, Jang và các cộng sự viên [10] chỉ là phát súng đầu tiên của "hiệu ứng cánh hoa" nhưng cách giải thích của các tác giả này vẫn chưa phải là một kết luận cuối cùng. Thật là mâu thuẫn khi một loại bề mặt cực ghét nước lại có tính bám dính của bề mặt thích nước, vẫn biết rằng trong mâu thuẫn có sự hợp lý hợp tình cũng như trong hỗn độn có cái trật tự hài hòa. Đúng! cái gì đẹp thì tràn đầy sự mâu thuẫn. "Tôi ghét anh lắm!" cũng có thể hàm ý "Tôi yêu anh lắm lắm"... Đời mất vui khi vắng bóng

những kinh nghiệm đau thương. Đời cũng mất vui khi khoa học chỉ là tập hợp của những điều có thể hoàn toàn tiên liệu.

3.6 Bề mặt liêu trai

Độ lồi lõm của bề mặt được khảo sát gần 70 năm trước và đã được đúc kết bằng những công thức cổ điển của Winzel, Kossen và Cassie. Các công trình nghiên cứu bề mặt trôi nổi theo dòng thời gian, tuy không có những đột phá lớn về lý thuyết trong một khoảng thời gian dài nhưng đã có những ứng dụng đầy ấn tượng trong vật lý như thiết kế bề mặt xe hơi, tàu thủy, máy bay, kể cả máy bay "tàng hình", hay trong hóa học như hoạt chất bề mặt (surfactant), dầu nhờn chống mài mòn, chất keo bám dính. Khi bề mặt cực ghét nước được phát hiện 10 năm trước đây, hoạt động nghiên cứu của lĩnh vực này bùng phát. Trong những năm gần đây, bề mặt nano, bề mặt cực ghét nước trở thành một đề tài nghiên cứu "nóng" tại các đại học, viện nghiên cứu cũng như trong giới doanh thương công nghệ. Số lượng các báo cáo công trình tăng vọt. Sự kiện này trùng hợp với những phát minh các loại thiết bị trong công nghệ micro và nano giúp các nhà khoa học có nhiều phương tiện mới trong việc xử lý và thiết kế bề mặt chất rắn từ micromét đến nanomét. Ngược lại, những triển khai kỹ thuật vừa làm phong phú vốn kiến thức của con người về khoa học bề mặt ở thứ nguyên micro/nano vừa sáng tạo ra những dụng cụ vi mô

và cũng đồng thời thúc đẩy sự phát triển lý thuyết bề mặt, vốn dĩ đã mờ mịt trong việc lý giải các bề mặt vĩ mô cổ điển và lỗi thời trước bề mặt vô cùng đa dạng của các vật liệu nano hiện đại.

Quả thật cái lạ lùng, thiên biến vạn hóa của bề mặt làm ta chợt nghiệm ra "cái ma quỷ" trong câu nói của Wolfgang Pauli. Trong hai thế kỷ qua các nhà khoa học đã không ngừng ngụp lặn trong cái thực ảo của bề mặt liêu trai, say đắm với những nàng kiều nữ hồ ly bỡn cợt trêu ngươi, lúc ẩn lúc hiện trong thế giới nửa ma quái, nửa thần tiên. Một trăm năm sau, cái huyễn hoặc của bề mặt nano sẽ tiếp tục làm mê mệt các nhà khoa học. Và trong những cuộc truy hoan trí tuệ, thời gian dường như bất tận.

Phụ lục: Công thức của Wenzel, Kossen và Cassie

a. Công thức Wenzel

$$\cos \theta' = R \cos \theta \qquad (1)$$

θ là góc tiếp xúc của nước (chất lỏng) trên mặt phẳng. θ' là góc tiếp xúc của nước (chất lỏng) trên mặt lồi lõm (xem Hình 3.3a trong bài). R là độ lồi lõm được định nghĩa là tỷ số giữa "diện tích bề mặt lồi lõm" và "diện tích bề mặt phẳng", vì vậy $R \geq 1$. Đây là một công thức dựa trên kinh nghiệm. Công thức này cho thấy độ lồi lõm làm bề mặt thích nước càng thích nước và bề mặt ghét nước càng ghét nước. Tuy nhiên, công thức này có vấn đề. Khi R vô cùng

lớn (như các bề mặt có cấu trúc nano), nó trở nên vô nghĩa vì $-1 \leq \cos\theta' \leq 1$.

b. Công thức Kossen

Kossen không dùng tỷ số *R* nên giải quyết được vấn đề nan giải của công thức Wenzel. Lý thuyết Kossen cho ra những công thức như sau (trích dẫn từ sách tiếng Nhật "*Kaimen to hyomen no fushigi*" (Những điều kỳ lạ của mặt tiếp giáp và bề mặt), tác giả T. Marui, T. Murata, M. Inoue, T. Sakurada, nxb Kogyo Chosakai (1995):

Cho bề mặt lồi lõm thích nước (Hình 3.3a trong bài):

$$\cos\theta' = f_s \cos\theta + f_a \qquad (2)$$

Cho bề mặt lồi lõm ghét nước (Hình 3.3b trong bài):

$$\cos\theta' = f_s \cos\theta - f_a \qquad (3)$$

$$f_a + f_s = 1$$

f_a là tỷ suất rỗng (không khí), f_s là tỷ suất chất rắn. θ là góc tiếp xúc của nước (chất lỏng) trên mặt phẳng. θ' là góc tiếp xúc của nước (chất lỏng) trên mặt lồi lõm.

Thí dụ cho bề mặt thích nước: $\theta = 60°$, $f_a = 0{,}5$ (độ rỗng 50%), công thức (2) cho $\theta' = 41°$.

Thí dụ cho bề mặt ghét nước: $\theta = 120°$, $f_a = 0{,}5$ (độ rỗng 50%), công thức (3) cho $\theta' = 139°$.

Kết luận là độ lồi lõm làm bề mặt thích nước càng thích nước và bề mặt ghét nước càng ghét nước.

c. Công thức Cassie

Nếu bề mặt là một composite có hai thành phần 1 và 2, ta có:

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \qquad (4)$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

f_1 và f_2 là tỷ suất của thành phần 1 và 2 trong composite. θ' là góc tiếp xúc trên bề mặt composite. θ_1 là góc tiếp xúc khi bề mặt chỉ là thành phần 1. θ_2 là góc tiếp xúc khi bề mặt chỉ là thành phần 2. Khi f_2 là không khí, $\theta_2 = 180°$, $\cos 180° = -1$ (Hình 3.3b trong bài). Công thức (4) trở thành:

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \qquad (5)$$

Công thức (5) cũng là công thức (3) của Kossen. Trong trường hợp giọt nước trên chiếc áo len hay trên lá cỏ, bề mặt là composite của những sợi lông và không khí. Ta giả dụ một trường hợp cực đoan, trong đó những sợi lông là vật liệu cực thích nước, $\theta_1 = 0°$ và $\cos 0° = 1$, và không khí chiếm 90 % ($f_2 = 0{,}9$) công thức (5) trở thành:

$$\cos \theta' = -0{,}8 \text{ hay là } \theta' = 143°$$

Vì vậy, dù các sợi lông có đặc tính cực thích nước, nhưng vì có nhiều không khí nên bề mặt chiếc áo len hay lá cỏ là bề mặt ghét nước.

Tài liệu tham khảo và ghi chú

1. W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta* **202** (1997) 1.
2. *Hà Nội ngày tháng cũ* (nhạc Song Ngọc).
3. Teflon là thương hiệu của công ty DuPont. Một loại polymer có tên hóa học là polytetrafluoroethylene.
4. Shu Ono, "*Hyomen choryoku*" (tiếng Nhật) "Sức căng bề mặt", nxb Kyoritsu Shuppan, 2000.
5. Heinemann Chemistry Two (Year 12 textbook), 2000.
6. M. Nosonovsky and B. Bhushan, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 843.
7. Feng, S. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jang and D. Zhu, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1857.
8. X. Gao and L. Jang, *Nature* **432** (2004) 36.
9. L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia and L. Jang, *Langmuir* **24** (2008) 4114.
10. http://www.stocorp.com

Chương 4

CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VÀ VẬT LIỆU NANO*

"If you think you understand quantum mechanics, then you don't understand quantum mechanics."

Richard P. Feynman

4.1 E = hν

Vào những đêm đông không gì thú vị bằng ngồi bên cạnh cái lò sưởi nghe tiếng lửa reo tí tách, nhìn ngọn lửa lung linh cùng với vài người bạn nhấm nháp ly rượu vang đỏ Penfolds bàn về triết lý cuộc đời, nói chuyện thiên văn địa lý, đông tây kim cổ. Những đêm đông sẽ vô cùng lạnh lẽo và vô vị nếu không có cái lò sưởi với những thỏi than hồng thoang thoảng mùi khói của những khúc gỗ còn xanh, quyện theo luồng không khí được hâm nóng bằng những tia hồng ngoại. Đắm chìm trong một không gian

---

* *Đã đăng trong quyển **"Max Planck: Người khai sáng thuyết lượng tử"** (2009). Chủ biên: Phạm Xuân Yêm - Nguyễn Xuân Xanh - Trịnh Xuân Thuận - Chu Hảo - Đào Vọng Đức. Nhà xuất bản Tri thức, Hà Nội.*

ấm áp, ngà ngà men rượu, thỉnh thoảng ánh mắt của ta bị lôi cuốn vào những ngọn lửa đang hừng hực nhảy nhót, ở những khoảnh khắc ấy có khi nào ta nghĩ đến ý nghĩa.... vật lý của cái lò sưởi khiêm tốn? Có khi nào ta nghĩ rằng cái lò sưởi kia cũng có quan hệ "bà con xa" đến cái CD player đặt ở một góc phòng và đang phát ra những âm thanh tuyệt vời của dòng nhạc giao hưởng cổ điển Schubert, Mozart hay những bài tình ca Ngô Thụy Miên, Trịnh Công Sơn đau xót cho mối tình gầy mong manh hay tán tụng một tình yêu đang được lên ngôi?! Khi đặt ra những câu hỏi này người đời sẽ cho rằng ta đang bị "méo mó nghề nghiệp", thích nghĩ ngợi mông lung, nhưng thực sự nếu bảo cái lò sưởi là mở đầu và cái CD player là hệ quả của cơ học lượng tử, thiển nghĩ cũng không phải là quá lời.

Xuất phát từ giả thuyết lượng tử của Planck, hơn một thế kỷ trôi qua, thuyết lượng tử như một con sông đã vượt qua nhiều khúc quanh, ghềnh thác, tập hợp những phát hiện vĩ đại theo dòng chảy để ngày nay trở thành một dòng sông to lớn đổ vào biển cả khoa học, duy trì sự phồn vinh và hạnh phúc của nhân loại. Vào năm 1900, qua sự quan sát về bức xạ sóng điện từ của vật đen (black body), Planck đưa ra định luật bức xạ diễn tả sự liên hệ giữa nhiệt độ và bước sóng của bức xạ. Nói một cách dễ hiểu, khi làm nóng một thanh sắt, sắt biến thành màu đỏ, nóng hơn thành màu vàng và nóng hơn nữa màu xanh trắng như ta thường thấy khi sắt ở thể lỏng. Càng nóng, bước sóng của bức xạ càng ngắn (từ màu đỏ tiến đến màu xanh trong trường hợp thanh sắt). Dù không phải là vật đen lý tưởng

theo đúng định nghĩa trong vật lý, vật đen trong thực tế có thể là điện trở của bóng đèn, thanh sắt, khúc gỗ trong lò sưởi, mặt trời, phong nền vũ trụ (cosmic background). Từ định luật bức xạ Planck, dựa theo quang phổ hay màu sắc phát quang ta có thể dự đoán nhiệt độ của bề mặt mặt trời trong khoảng 5.000 – 6.000°C, than hồng trong lò sưởi trên dưới 1.000°C, điện trở bóng đèn trên 1.000°C. Vi ba (microwave) phát đi từ khoảng không gian vô tận cho ta biết nhiệt độ của vũ trụ là -270°C. Ngược lại, từ nhiệt độ của một vật ta có thể biết bước sóng phát ra từ vật đó. Nhiệt độ con người ở 37°C cho biết cơ thể ta phát tia hồng ngoại.

Để chứng minh định luật bức xạ của mình, Planck đã táo bạo đưa ra "giả thuyết lượng tử" là năng lượng bức xạ của sóng điện từ được phát ra không liên tục theo từng "gói năng lượng" $E = h\nu$ rời rạc, gọi là lượng tử, trong đó h là hằng số Planck, ν là tần số của sóng điện từ. Nhưng Planck tin đó chỉ mới là "cái mẹo toán" để suy ra công thức phân bố năng lượng bức xạ của ông vừa tìm thấy sao cho hoàn toàn phù hợp với kết quả thí nghiệm. Vài năm sau (1905), dựa vào ý tưởng bức xạ nhiệt theo gói năng lượng của Planck, Einstein đi thêm một bước quan trọng khi đưa ra quan niệm rằng ánh sáng được cấu tạo bởi các hạt gọi là photon (hay quang tử, light quantum), mỗi hạt mang năng lượng $E = h\nu$, và tương tác với các điện tử của vật chất khi chạm vào. Bằng cách đó ông nhanh chóng hoàn toàn giải thích được hiệu ứng quang điện mà giới vật lý đương thời phải bó tay, và phát hiện này đã đem lại cho ông giải Nobel năm 1921. Tức là, trái với quan niệm sóng phổ biến

lúc bấy giờ, Einstein cho rằng ánh sáng còn một sự *tồn tại thứ hai*, đó là hạt. Ánh sáng vừa là sóng vừa là hạt: khái niệm nhị nguyên sóng/hạt ra đời.

Người Nhật Bản đã dùng tiếng Hán dịch thuật ngữ "quantum" là *ryoshi*, đọc ra âm Hán Việt là "lượng tử" (lượng: năng lượng, tử: con, phần nhỏ), biểu hiện đúng ý nghĩa của quantum. Công thức vĩ đại, $E = h\nu$, hàm chứa tính hạt của sóng, cũng là khởi điểm của bộ môn cơ học lượng tử. Trị số của h rất nhỏ ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s) nhưng đằng sau các cột trụ quan trọng của cơ học lượng tử, hằng số Planck không bao giờ vắng bóng. Nó hiện hữu trong mọi công thức quan trọng liên quan đến cơ học lượng tử và chi phối việc "đi đứng" của các vật chất cực nhỏ của thế giới vi mô. Cho đến nay, cơ học lượng tử ngày càng phục vụ nhân loại một cách đắc lực từ chiếc radio, TV bình thường đến chiếc máy tính, CD player, iPod, điện thoại cầm tay và những thiết bị khoa học, y học, viễn thông, cải thiện đời sống và sức khỏe con người.

4.2 Trước hai ngả đường: cơ học cổ điển và lượng tử

Khi gặp phải một vấn đề không rõ rệt, người Nam Bộ có một câu nói dí dỏm nhưng mộc mạc, chân thành: "Coi dzậy mà hổng phải dzậy". Trong vật lý, nó diễn tả một cách bình dân những cơ bản của cơ học lượng tử như tính xác suất, tính bất định và bản chất nhị nguyên sóng/hạt của vật chất trong thế giới vi mô của phân tử, nguyên tử,

điện tử và các hạt sơ cấp hạ nguyên tử (subatomic particle). Kể từ đầu thế kỷ 20, khi hằng số Planck xuất hiện trong định luật bức xạ và tiếp theo đó một loạt lý thuyết như hiệu ứng quang điện Einstein, phương trình sóng Schrödinger, định luật de Broglie, nguyên lý bất định Heisenberg, những điều hiểu biết dựa theo "thường thức" (common sense) của thế giới đời thường được lý giải qua cơ học cổ điển Newton hoàn toàn bị đảo lộn. Trước những phát hiện vĩ đại này, đã có một thời gian dài các nhà khoa học đã từng hoang mang, thậm chí chế giễu trước những khám phá mang tính triệt để và dứt khoát của một cuộc cách mạng khoa học.

Trong thế giới bất định của cơ học lượng tử, để hiểu được sự hiện hữu, di động và tương tác của vật chất cực nhỏ ta cần đến một tư duy khác phá tan những trói buộc của cơ học cổ điển. Khi một chiếc xe hơi chạy với vận tốc 100 km/h, thì ta có thể tiên liệu rằng sau 1 tiếng đồng hồ chiếc xe xuất phát từ điểm A sẽ đến điểm B cách đó 100 km. Đây là kết quả tất định của chiếc xe. Nhưng trong thế giới của các hạt nhỏ, ta không thể xác định vị trí của hạt chính xác 100 %. Khác với chiếc xe hơi, vận tốc và vị trí của vi hạt không thể đo đạc một cách chính xác cùng một lúc vì sự nhoè lượng tử. Nguyên lý bất định Heisenberg đã định lượng hóa độ nhoè này bằng một công thức đơn giản chứa hằng số Planck.

Cái mù mịt về vị trí hay tính chất phi định xứ (non-locality) của vi hạt là một đặc điểm khác của cơ học lượng

tử. Ở cùng một thời điểm chúng như bóng ma có thể ở nhiều nơi khác nhau với những xác suất định vị khác nhau. Đây là việc kỳ lạ theo trực giác đời thường nhưng xảy ra trong thế giới vi mô. Xác suất này có thể tính được từ phương trình sóng nổi tiếng của Schrödinger. Phương trình được diễn tả dưới một dạng đơn giản, $H\psi = E\psi$, ψ là hàm số sóng. Bình phương của ψ là xác suất hiện hữu của hạt ở một vị trí nào đó. Tính ngẫu nhiên từ xác suất của phương trình Schrödinger và sự nhòe mờ trong nguyên lý bất định Heisenberg ngự trị thế giới vi mô của cơ học lượng tử. Cái "có có không không" này đã cho con người một vũ khí suy luận về đặc tính vật lý của những cái nhỏ nhất, nơi mà những định luật của cơ học cổ điển phải lùi bước. Có lẽ khi khám phá ra phương trình này Schrödinger còn cao hứng hơn cả Archimede khi phát hiện được sức đẩy của nước lúc ngâm trong bồn tắm; Archimede nhảy ào ra khỏi bồn chạy ra ngoài đường trần truồng như nhộng la lớn "Eureka!" (tìm ra rồi!). Erwin Schrödinger người Áo, đã viết ra phương trình này trong những ngày đắm say của một cuộc hẹn hò lãng mạn với người bạn gái trong vùng rừng núi Alps... Ông quả là một nhà khoa học lãng tử hào hoa, cùng một lúc phụng sự cho cả khoa học và tình yêu!

Công thức Planck, $E = h\nu$, biểu hiện tính hạt của sóng; năng lượng quang tử, E, được biểu thị bởi tần số sóng ν. Gần 20 năm sau định luật bức xạ Planck, nhà vật lý người Pháp, Louise de Broglie, táo bạo đưa ra một đề xuất ngược lại cho rằng hạt cũng có thể là sóng. Từ công thức E

= $h\nu$, ông cho thấy vi hạt (điện tử và các hạt sơ cấp) khi di chuyển ở vận tốc v sẽ tương ứng với sóng với bước sóng $\lambda = h/mv$ (h là hằng số Planck, m là khối lượng hạt và v là vận tốc). Một lần nữa, ta thấy lưỡng tính sóng/hạt xuất hiện trong công thức de Broglie; bước sóng λ tùy thuộc vào khối lượng hạt m. Thí nghiệm đã chứng minh sự di động của điện tử, vốn là hạt, sinh ra hiện tượng giao thoa, nhiễu xạ của sóng. Thí dụ khi điện tử di chuyển trong một điện trường có điện áp 1 volt, điện tử có bước sóng là 1,2 x 10-9 m (vùng của tia X) [1]. Như vậy, trái bóng golf khi chuyển động có trở thành sóng không? Theo de Broglie, trái bóng golf (hay những vật di động như chim bay, cò bay, xe chạy, người đi....) cũng có dạng sóng. Ta hãy dùng con tính cho dễ hiểu. Dùng công thức de Broglie, ta tính được "bước sóng" của bóng ở độ dài khoảng 10-34 m [2], nhưng trị số này quá nhỏ để có những hiện tượng mang tính chất sóng như nhiễu xạ và giao thoa xảy ra. Vì vậy, theo những trải nghiệm thường ngày, một cú vớt bóng trên sân golf dù nhìn thế nào đi nữa thì bóng vẫn là bóng!

Sau cú vớt, trái bóng golf bay lạc hướng va vào một gốc cây, theo định luật tác lực và phản lực Newton, trái bóng golf sẽ bị dội trở lại. Chuyện bình thường không gì phải ngạc nhiên. Nhưng cái ngạc nhiên là khi trái bóng được thu nhỏ đến kích cỡ của điện tử thì nó có thể đi "xuyên" qua vật chắn vì "bóng" bây giờ có tác dụng như sóng. Lại thêm một hiện tượng "ma quái" khác của cơ học lượng tử được gọi là hiệu ứng đường hầm (tunelling

effect). Nhìn lại công thức bước sóng của de Broglie, ta nhận ra ngay chỉ có những vật cực nhỏ với khối lượng cực nhỏ mới cho bước sóng có một con số đủ lớn để hiệu ứng này xảy ra.

Tính nhị nguyên sóng/hạt là một đặc tính tiêu biểu của cơ học lượng tử. Schrödinger khi đề cập đến bản chất của những hạt sơ cấp từng nói "*Không nên nhìn một hạt như là một thực thể cố định mà hãy xem nó như là sự kiện nhất thời. Đôi khi, những sự kiện này liên kết với nhau cho ra một ảo giác của những thực thể cố định*" (It is better not to view a particle as a permanent entity, but rather as an instantaneous event. Sometimes these events link together to create the illusion of permanent entities) [3]. Khó hiểu? Có lẽ. Nhưng ta đừng đánh giá thấp khả năng tư duy của mình vì ta đang bẻ cong hay phải đi ngược với trực giác đã được hình thành qua những trải nghiệm của cuộc sống đời thường. Chính vì vậy khi bàn về lượng tử, giáo sư Richard Feynman từng nói "*Nếu bạn nghĩ rằng bạn đã hiểu cơ học lượng tử, thì bạn thật ra chưa hiểu gì về nó cả*". Tuy nhiên, cái mù mịt lượng tử sẽ sáng tỏ hơn khi ta đặt cái ảo giác của Schrödinger trong cái nhìn triết học Phật giáo, khi mà bản chất vô ngã, vô thường của vật chất - lúc sóng lúc hạt, "vậy mà không vậy" - thật ra chỉ là kết quả của cõi ta bà phản ánh điều kiện thí nghiệm và sự đo đạc của người quan sát.

Như vậy, đâu là lằn ranh giữa vật chất vĩ mô tuân theo cơ học cổ điển và vật chất vi mô của thế giới lượng tử. Các bậc tiền bối như Bohr, Heisenberg và von Neumann vẫn

nhấn mạnh sự phân chia giữa hai phạm trù cổ điển và lượng tử, mặc dù các ông cũng thừa nhận rằng chưa có quy luật vật lý nào có thể định vị rõ rệt lằn ranh "đổi đời" này. Gần đây (năm 2005), một nhóm nghiên cứu tại Áo và Đức [4] dùng giao thoa kế phân tử (molecular interferometry) tìm kiếm lằn ranh này qua sự kiểm nhận vạch giao thoa của các loại phân tử trong chân không bằng cách tăng dần độ lớn phân tử cho đến khi các vạch này biến mất. Các phân tử lớn như quả bóng C_{70} (70 nguyên tử carbon, đường kính 1 nm), phân tử sinh học $C_{44}H_{30}N_4$ (đường kính 2 nm) và phân tử nặng ký $C_{60}F_{48}$ (phân tử lượng = 1.632, đường kính 1 nm), đã cho thấy vạch giao thoa. Tính nhị nguyên sóng/hạt được xác lập. Phân tử $C_{60}F_{48}$ là phân tử có phân tử lượng cao nhất từ trước đến giờ được ghi nhận mang tính nhị nguyên sóng/hạt. Tuy nhiên, khi có sự tác động của phân tử khí của môi trường xung quanh. Các vạch giao thoa bị nhoè đi nhanh chóng. Tính chất sóng của hạt bị suy giảm rồi tan biến. Thí nghiệm này cho thấy một kết quả quan trọng là ngoài kích thước, sự tương tác va chạm với vật chất trong môi trường ảnh hưởng đến tính nhị nguyên sóng/hạt trong thế giới vi mô.

Lằn ranh giữa cơ học cổ điển và lượng tử, tất định và bất định không phải là một đường biên rõ rệt mà tùy thuộc vào điều kiện thí nghiệm và môi trường xung quanh. Ta lại thấy bản chất vô ngã của sự vật. Thuyết duyên sinh trong Phật giáo nói đến sự liên hệ hỗ tương

của vạn vật; "cái này sinh cái kia sinh, cái này diệt cái kia diệt". Vì duyên sinh nên vô ngã. Lằn ranh mờ ảo giữa cơ học cổ điển và cơ học lượng tử lúc ẩn lúc hiện tùy vào sự tương tác của vật được quan sát và môi trường xung quanh, chẳng qua cũng không ngoài sự chi phối của duyên sinh bao trùm vũ trụ.

Vào thập niên 70 của thế kỷ trước, những thiết bị thực nghiệm tinh vi ra đời. Những định luật lượng tử đầu thế kỷ 20 vừa mang tính triết học vừa mang tính khoa học ẩn tàng một chút ma quái, giờ đây được kiểm chứng với những thành công vượt bậc. Những phát hiện bất ngờ từ các kết quả của thực nghiệm lượng tử không những giải tỏa được nhiều băn khoăn cũ xung quanh những cuộc tranh luận giữa Einstein và Bohr, mà còn cho các nhà vật lý một khung trời mới trong việc tạo lập cơ sở cho môn tin học lượng tử (quantum information) mà đỉnh cao sẽ là máy tính lượng tử và các phương tiện viễn thông lượng tử.

Mặt khác, sự xuất hiện của nền công nghệ nano vào thập niên 90 đã trở thành một mục tiêu cho các ứng dụng tuân theo cơ học lượng tử. Các vật liệu nano trong phạm vi từ 1 đến 10 nm nằm giữa kích cỡ của các loại phân tử nhỏ và vật liệu khối. Để cho thấy độ nhỏ cũng như "độ lớn" của vật liệu nano, 2 gram hạt nano có đường kính 100 nm có thể phân phát cho toàn thể 6 tỷ người trên trái đất này mỗi người 300.000 hạt; 1 gram ống than nano có diện tích bề mặt là 1.600 m^2, rộng tương đương với 8 sân tennis. Tính chất của vật liệu nano không phải như vật liệu khối mà

cũng không giống các hợp chất phân tử, vừa nằm trong vòng chi phối của các quy luật vật lý cổ điển vừa tùy thuộc vào thuyết lượng tử. Những tính chất này bao gồm cơ tính, lý tính, quang tính, từ tính, hóa tính, biến đổi tùy vào độ lớn của hạt (dây, sợi) nano, khoảng cách các hạt (dây, sợi) và hình dạng của nó. Như ta sẽ thấy ở phần kế tiếp, ảnh hưởng của cơ học lượng tử trên vật liệu nano cho ta những hiện tượng thú vị và những ứng dụng vô cùng to lớn.

4.3 Ảnh hưởng của sự thu nhỏ

Hơn 15 năm qua, việc chế tạo các loại tinh thể nano, hạt nano kim loại, kim loại từ tính và bán dẫn có kích thước từ vài nm đến vài chục nm có sự tiến bộ vượt bậc. Phương pháp tổng hợp hạt nano có kích thước vài nm và đơn phân bố (monodispersion) được trình bày tỉ mỉ trong một bài báo cáo tổng quan đặc sắc gần đây [5]. Trước khi khảo sát ảnh hưởng của các quy luật lượng tử đến vật liệu nano, ta hãy xem sự thu nhỏ tự bản thân đã mang lại những thay đổi nào đến các đặc tính của vật liệu.

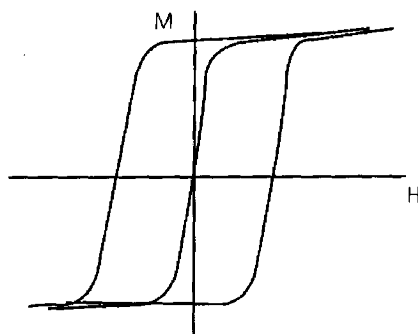
Sự gia tăng bề mặt ở cấp độ triệu lần đến tỷ lần khi vật chất thu nhỏ từ mức vĩ mô, trung mô (m, cm, mm, μm) đến cấp nanomét làm thay đổi lý tính, quang tính, từ tính và các đặc tính nhiệt động học của vật chất đó. Những "hằng số tự nhiên" của vật liệu khối mà ta ngỡ là bất biến, khi ở mức nm trở thành khả biến theo độ lớn hạt. Thật ra, các đặc tính của vật liệu tùy vào sự nối kết, cấu trúc của

nguyên tử gồm nguyên tử bên trong (bulk) và nguyên tử bề mặt. Ở kích thước bình thường, số nguyên tử bề mặt gần như không đáng kể so với số nguyên tử bên trong. Khi bị thu nhỏ đến nanomét, bề mặt gia tăng và số nguyên tử bề mặt cũng gia tăng. Ta hãy xem vài thí dụ đơn giản về độ nóng chảy, từ tính và cơ tính của một số vật liệu.

Độ nóng chảy của vàng khối là 1.064°C. Khi vàng ở độ lớn cm, mm, thậm chí μm, các tỉ lệ nguyên tử vàng ở bề mặt so với nguyên tử bên trong vật chất có thể xem như là không đáng kể. Độ nóng chảy còn duy trì ở khoảng 1.000°C khi hạt vàng có độ lớn 50 nm vì nguyên tử ở bề mặt chỉ chiếm 6%. Tuy nhiên, khi hạt nhỏ hơn 5 nm (chứa 3.600 nguyên tử vàng) nguyên tử bề mặt chiếm 20%, độ nóng chảy giảm đến 900°C và đến 350°C khi hạt ở kích thước 2 nm (200 nguyên tử vàng, nguyên tử bề mặt 50%). Sự chênh lệch vài trăm °C do sự khác biệt chỉ vài nanomét giữa 2 - 5 nm cho thấy tầm quan trọng của ảnh hưởng độ lớn ở thứ nguyên nano. Khi ngoại suy đến kích thước 1 nm (30 nguyên tử, nguyên tử bề mặt 80%) thì độ nóng chảy chỉ còn 200°C [6].

Một thí dụ khác quan trọng hơn là từ tính. Những kim loại từ như sắt, nickel, cobalt cho thấy vòng từ trễ "cố hữu" giữa từ trường, H, và độ từ hóa M (Hình 4.1). Tuy nhiên, ở dạng hạt nano vòng từ trễ khép lại trở thành một đường cong duy nhất cho thấy đặc tính siêu thuận từ (superparamagnetic) [7]. Nhôm không phải kim loại từ nhưng khi hạt nano nhôm chứa 18 nguyên tử có kích

thước 0,8 nm thì từ tính xuất hiện [8]. Lý do rất phức tạp và có liên quan đến sự sắp xếp điện tử (electronic configuration) ở thứ nguyên nano. Tuy rằng ở thời điểm hiện tại từ tính hạt nano vẫn còn nhiều uẩn khuất chưa được nghiên cứu triệt để và toàn diện, nhưng có tiềm năng rất lớn cho việc trị liệu y học hạch nhân, tải thuốc đến tế bào, bộ cảm ứng với hiệu ứng từ trở khổng lồ (giant magnetic resistive, GMR), tin học lượng tử, lưu giữ dữ liệu.



Hình 4.1. Ảnh hưởng của sự thu nhỏ trên từ tính của sắt, (a) vòng từ trễ của sắt khối và (b) của hạt nano sắt (Nguồn: Wikipedia).

Cơ tính và lý tính cũng bị ảnh hưởng của sự thu nhỏ. Đã có nhiều công trình phát hiện sự gia tăng cơ tính về độ bền (strength) và độ dai (toughness) của các hạt nano kim loại và ceramic. Hạt nano đồng với kích thước 10 nm gia tăng độ cứng (hardness) 8 lần cao hơn đồng khối. Ngoài

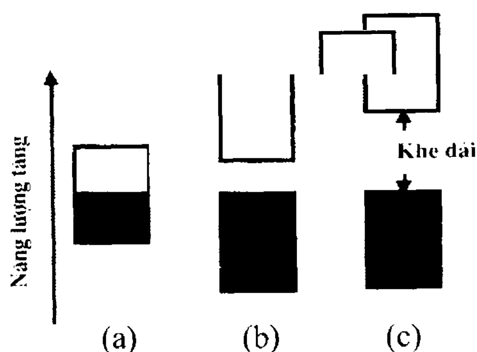
ra, những cấu trúc bề mặt nano còn đem lại những hiệu quả như gia tăng lực bám do lực van der Waals mô phỏng bàn chân thạch sùng hay tạo ra bề mặt cực ghét nước (superhydrophobic) hay cực thích nước (superhydrophilic) của một số vật liệu (Chương 3).

Ảnh hưởng của các quy luật lượng tử trên sự thu nhỏ của vật liệu ở cấp độ nanomét là một hiện tượng nổi bật có thể quan sát qua sự tác động của sóng điện từ trong vùng hồng ngoại, ánh sáng thấy được và tử ngoại trên các loại hạt và cấu trúc nano. Các vật liệu ứng đáp trở lại bằng cách phát ra ánh sáng, dòng điện, chuyển hoán năng lượng tùy vào đặc tính của khe dải năng lượng (energy bandgap) cho ta những ứng dụng như sự phát quang, pin mặt trời, bộ cảm ứng sóng điện từ, máy ảnh hồng ngoại và các dụng cụ quang học, quang điện tử hữu dụng khác. Sự hình thành của khe dải năng lượng, sự biến hóa của khe dải khi vật liệu được thu nhỏ và các ứng dụng sẽ được khảo sát ở phần sau.

4.4 Dải năng lượng điện tử và sự phát quang

Dải năng lượng điện tử (electronic energy band) và khe dải là những đặc tính khối rất quan trọng của chất rắn. Trong chất rắn, sự hình thành của dải năng lượng điện tử quyết định đặc tính dẫn điện, bán dẫn hay cách điện của chất rắn đó. Ở thể rắn, các vân đạo nguyên tử liên kết, chồng chập lên nhau ở mọi phương hướng để tạo nên vân đạo phân tử. Người ta phỏng tính 1 cm^3 chất

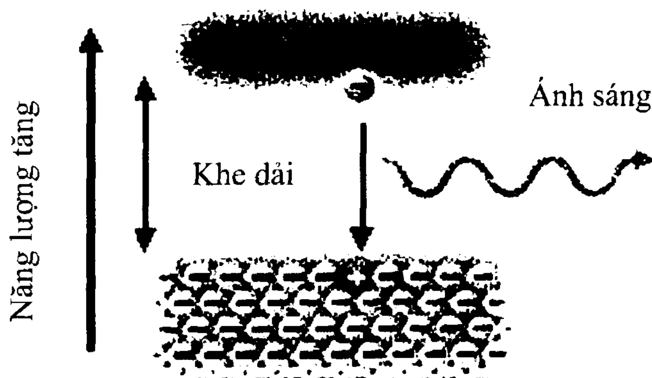
rắn được 10^{22} (10 ngàn tỷ tỷ) nguyên tử tạo thành. Trong quá trình này, theo cơ học lượng tử, những mức năng lượng điện tử sẽ được thành hình và các điện tử sẽ chiếm cứ các mức năng lượng này. Như vậy, ta có 10^{22} vân đạo phân tử và 10^{22} mức năng lượng tương ứng được tạo thành. Các mức năng lượng này chồng chập lên nhau theo thứ tự trị số của chúng, trở thành dải được gọi là "dải năng lượng điện tử". Dải ở năng lượng thấp gọi là dải hóa trị (valence band) và dải ở năng lượng cao hơn gọi là dải dẫn điện (conduction band) (Hình 4.2). Vì con số 10^{22} là một con số rất lớn những mức năng lượng chồng chập nhau trông giống như một dải liên tục (continuum). Như bề dày của một quyển tự điển, từ xa nhìn thì trông như một khối liên tục, nhìn gần thì mới thấy những trang giấy rời rạc. Sự hình thành dải năng lượng của chất rắn có thể không liên tục, khi đó sẽ có một "khoảng trống" xuất hiện, giống như cái mương chia ra hai vùng năng lượng. Khoảng trống đó gọi là khe dải năng lượng (Hình 4.2).



Hình 4.2: Dải năng lượng điện tử : (a) kim loại (khe dải = 0 eV), (b) chất bán dẫn (khe dải = 1 – 1,5 eV), (c) chất cách điện (khe dải > 3 eV). Dải đen tượng trưng cho dải hóa trị và dải trắng cho dải dẫn điện.

Trị số của khe dải năng lượng không những cho biết đặc tính dẫn điện, bán dẫn và cách điện của vật liệu mà còn quyết định quang tính cho những ứng dụng như sự phát quang (đèn LED, light emitting diode), sự hiển thị màu sắc, pin mặt trời của các chất bán dẫn và polymer dẫn điện. Nguyên tắc phát quang của đèn LED là khi cho một dòng điện chạy qua, sự kết hợp giữa điện tử và lỗ trống mang điện dương xảy ra. Trong quá trình kết hợp điện tử "nhảy" từ dải dẫn điện (năng lượng cao) xuyên qua khe dải xuống dải hóa trị (năng lượng thấp) (Hình 4.3). Năng lượng dư thừa sẽ biến thành ánh sáng có bước sóng định

bởi năng lượng khe dải E_{gap} [9]. Thí dụ, nếu ta muốn LED phát ánh sáng đỏ (bước sóng = 720 nm, năng lượng $E_{gap} = h\nu = 1{,}7$ eV) thì ta cần một vật liệu có khe dải năng lượng khoảng 1,7 eV. Hàng loạt hợp chất bán dẫn như GaAs, GaAsP, AlGaP, GaP, InGaN đã được chế tạo có trị số khe dải từ 1 eV đến 3,5 eV phát ra nhiều màu sắc khác nhau bao phủ toàn bộ phổ ánh sáng thấy được (Bảng 1). Tương tự, đèn PLED (polymer light emitting diode) dùng polymer dẫn điện cũng phát ra nhiều màu sắc tùy vào các loại polymer có E_{gap} khác nhau [9].



Hình 4.3: Sự phát quang điện học (electroluminescence) của đèn LED. Năng lượng dư thừa do sự phối hợp điện tử ở năng lượng cao với lỗ trống (+) được biến thành ánh sáng. Màu (bước sóng) của ánh sáng được quyết định bởi trị số của khe dải.

Bảng 1: Bước sóng và năng lượng sóng.

Ánh sáng	**Bước sóng λ (nm)**	*Năng lượng sóng E (eV)**
Tia tử ngoại	ngắn hơn 380	lớn hơn 3,3
Tím	380	3,3
Xanh	450	2,8
Xanh lục	530	2,3
Vàng	580	2,1
Đỏ	720	1,7
Tia hồng ngoại	dài hơn 720	nhỏ hơn 1,7

*Tính từ công thức $E = h\nu = hc/\lambda$, c: vận tốc ánh sáng 300.000 km/s, λ: bước sóng; 1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J.

Khe dải năng lượng của trạng thái khối biến đổi khi kích cỡ tiến đến nanomét. Người ta thường bảo "cái bó ló cái khôn", khi vật liệu bị "bó" trong không gian nano ta hãy thử xem chúng sẽ ló cái "khôn" lượng tử như thế nào.

4.5 Chấm lượng tử và giếng lượng tử

Những hạt vật chất, chẳng hạn như hạt kim loại, có thể nhìn thấy được bằng mắt (kích thước ~1 mm^3) vẫn còn có những dải năng lượng điện tử gần như liên tục vì số nguyên tử cấu thành còn rất lớn. Thậm chí, một hạt có thể

tích 1 μm3 chỉ có thể nhìn thấy qua kính hiển vi cũng chứa 1010 (10 tỷ) nguyên tử. Con số to lớn này cho biết dải năng lượng vẫn không khác gì hạt ở kích cỡ mm^3, cm^3. Vì vậy, các đặc tính của hạt 1 μm^3 vẫn là đặc tính khối (bulk properties). Nếu tiếp tục thu nhỏ, mọi việc sẽ khác đi ở thứ nguyên nanomét. Giả dụ nếu ta có một hạt kim loại hình lập phương có cạnh dài 5 nm có thể tích 125 nm^3, hạt kim loại sẽ chứa trên dưới 1.000 nguyên tử. Ở thứ nguyên cực nhỏ này và con số 1.000 đủ nhỏ để làm gia tăng khoảng cách giữa các bậc năng lượng điện tử. Nói một cách khác, dải năng lượng không còn như một quyển sách dày mà trở thành những trang giấy rời rạc. Sự "liên tục" của dải năng lượng biểu hiện đặc tính khối tiêu biểu biến mất và được thay thế bởi những bậc năng lượng riêng biệt khi vật chất tiến về thứ nguyên nanomét. Ta gọi đây là sự "kìm tỏa lượng tử" (quantum confinement) hay là sự lượng tử hóa năng lượng trong một không gian cực nhỏ. Từ thế giới đời thường của cơ học Newton ta bước vào thế giới sa mù của cơ học lượng tử. Và trong cái thế giới sa mù này vật liệu trở nên "thiên biến vạn hóa" ở kích cỡ nano và cho ta biết bao ứng dụng cực kỳ thú vị.

Để hiểu rõ sự lượng tử hóa năng lượng trong một không gian cực nhỏ ta hãy xem đáp án ở phần Phụ lục của bài toán "giếng lượng tử" (quantum well) của phương trình sóng Schrödinger. Trong bài toán này, khi kích thước tiến đến một trị số cực nhỏ, năng lượng của điện tử không còn là một dải liên tục mà những mức rời rạc từ thấp đến cao. "Cái giếng" thật ra là hình ảnh của nguyên tử nơi mà

điện tử bị kìm giữ trong vòng cương tỏa của nguyên tử. Đường kính "cái giếng" cũng là đường kính của nguyên tử. Phải nói đây là bài toán đơn giản nhưng cho ra một kết quả cực kỳ quan trọng được thâu tóm bởi công thức sau (Phụ lục):

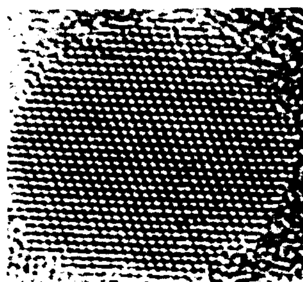
$$E = n^2h^2/8ma^2 \ (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

với E là năng lượng ở bậc n, h là hằng số Planck, m là khối lượng điện tử và a là đường kính giếng hay chấm lượng tử.

Từ phương trình sóng Schrödinger và với lời giải của bài toán "giếng lượng tử", các nhà khoa học đã nghĩ ra cái giếng lượng tử thực sự bằng cách tạo ra những "nguyên tử" nhân tạo. "Nguyên tử" này tức là chấm lượng tử (quantum dot). Thuật ngữ nghe hơi lạ tai nhưng nó rất cô đọng và chính xác trong việc diễn tả hình dạng và chức năng của nó. "Chấm lượng tử" biểu hiện một vật cực nhỏ chịu ảnh hưởng của các quy luật lượng tử. Trên thực tế, chấm lượng tử là các hạt nano chứa vài nguyên tử đến vài ngàn nguyên tử có thể được hình thành từ dung dịch keo (colloid). Chấm lượng tử cũng có thể được kích hoạt để phát quang. Cũng như vật liệu khối, sự phát quang của chấm lượng tử cũng tùy thuộc vào trị số khe dải. Nhưng khác với vật liệu khối, chấm lượng tử phát ra nhiều màu sắc khác nhau bằng cách thay đổi kích thước của nó. Những phần kế tiếp sẽ giải thích cơ chế khác biệt trong sự phát quang giữa vật liệu khối và hạt nano (chấm lượng tử).

4.6 Hạt nano bán dẫn: sự phát huỳnh quang

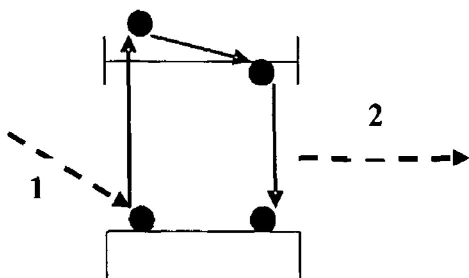
Nghiên cứu về chấm lượng tử ở dạng tinh thể (Hình 4.4) hay trong dung dịch keo thoạt đầu xuất phát từ việc chế tạo pin mặt trời trong việc gia tăng hiệu suất biến hoán từ năng lượng mặt trời sang điện năng. Kể từ năm 1986, nghiên cứu về chấm lượng tử gia tăng mãnh liệt và cho đến năm 2005 đã có gần 2.000 đăng ký phát minh (patent) cho các ứng dụng của chấm lượng tử. Vào thập niên 90 của thế kỷ trước, các nhà khoa học tại Mỹ và Nga phát hiện các tinh thể nano bán dẫn phát ra những màu ánh sáng khác nhau tùy vào kích cỡ của nó. Ảnh hưởng của kích cỡ vào sự phát quang của vật liệu nano lại càng làm gia tăng cái kỳ bí của thế giới nano.



Hình 4.4: Tập hợp chấm lượng tử (tinh thể nano) silicon. Mỗi chấm có đường kính 7 nm và chứa 50-70 nguyên tử silicon (Nguồn: Dr. Arthur Nozik, National Renewable Energy Laboratorry, Bộ Năng lượng, Mỹ).

Sự phát huỳnh quang (fluorescence) là hiện tượng xảy ra khi ta dùng sóng điện từ (quang tử) kích hoạt một vật

liệu, đẩy điện tử của vật liệu này từ dải hóa trị đi xuyên qua khe dải lên dải dẫn điện ở năng lượng cao hơn (Hình 4.5). Sóng kích hoạt thường là sóng mang năng lượng cao như tia tử ngoại hay ánh sáng màu xanh. Điện tử ở năng lượng cao vốn không ổn định lúc nào cũng muốn trở lại chốn cũ có năng lượng thấp. Khi điện tử trở lại dải hóa trị, sự phát quang xảy ra (Hình 4.5). Cũng giống như sự phát quang điện học (Hình 4.3), ánh sáng phát quang có năng lượng tương đương với trị số khe dải. Trị số khác nhau sẽ cho màu sắc khác nhau.



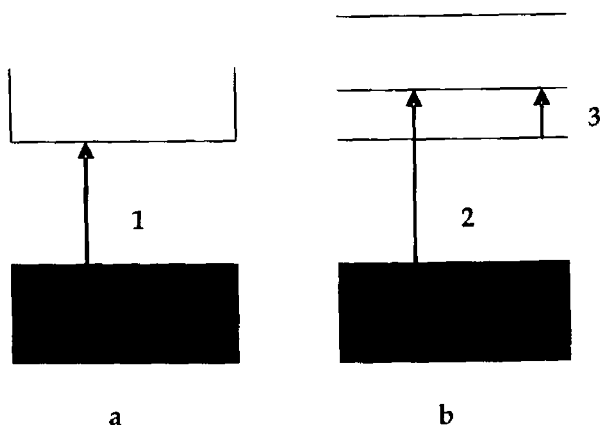
Hình 4.5: Cơ chế của sự phát huỳnh quang.(1): Sóng kích hoạt; (2): Sóng phát ra; (●): Điện tử.

Sự phát huỳnh quang của dung dịch keo hạt nano bán dẫn CdSe (cadmium selenide) là một thí dụ về ảnh hưởng của sự lượng tử hóa năng lượng trên cơ chế phát quang.

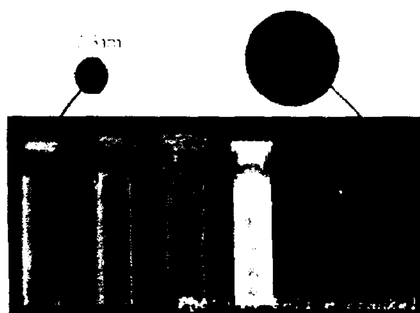
Dung dịch keo của hạt nano CdSe được khảo sát với những hạt có đường kính khác nhau. Sự thay đổi khe dải năng lượng của hạt nano CdSe do sự biến đổi của đường kính hạt có thể khảo sát qua công thức sau:

$$\Delta E = E_{gap} + E_{quantum}$$

ΔE là khe dải của hạt nano, E_{gap} là khe dải của trạng thái khối (= 1,74 eV) và $E_{quantum}$ là năng lượng do hiệu ứng lượng tử (Hình 4.6). Hình 4.7 cho thấy sự đổi màu của dung dịch keo CdSe từ màu xanh sang màu đỏ khi đường kính hạt gia tăng từ 2,3 đến 5,5 nm. Màu phát quang cực kỳ nhạy với đường kính hạt, chỉ cần khác nhau vài nanomét là màu ánh sáng thay đổi. Lời giải của phương trình sóng Schrödinger cho ta thấy rõ điều này. Khi đường kính hạt tăng gấp đôi, $E_{quantum}$ tăng gấp bốn (công thức 4, Phụ lục). Vì độ nhạy khá cao, quá trình tổng hợp hạt nano đòi hỏi độ đồng nhất về kích cỡ phải thật chính xác cho một màu sắc phát quang nhất định.



Hình 4.6: Khe dải năng lượng của (a) trạng thái khối và (b) hạt nano; (1): E_{gap}; (2): ΔE và (3): $E_{quantum}$. ΔE có thể gia giảm tùy vào $E_{quantum}$ do sự chi phối của kích thước hạt (xem chi tiết trong bài).



Hình 4.7: Kích thước hạt CdSe giảm từ 5,5 nm đến 2,3 nm (từ phải sang trái) khiến sự phát huỳnh quang của dung dịch nước thay đổi từ màu đỏ vàng, xanh lục, xanh, bao phủ toàn bộ phổ ánh sáng thấy được [10].

Để có một sản phẩm thực dụng, hạt nano được hòa lẫn vào một loại polymer trong suốt. Tương tự như trong dung dịch, hạt nano trong polymer sẽ phát các loại ánh sáng khác nhau và cho ta đèn phát huỳnh quang. Cũng giống như đèn neon thủy ngân gia dụng, nguồn tia tử ngoại được dùng trong đèn huỳnh quang hạt nano để kích hoạt các điện tử của hạt. Loại đèn này giải quyết được những khuyết điểm đèn LED bị vướng mắc. Để có những màu phát quang khác nhau, đèn LED cần những vật liệu có khe dải năng lượng khác nhau. Về điểm này, hạt nano dùng duy nhất một vật liệu và chỉ cần thay đổi kích thước. Đèn LED rất khó phát ra ánh sáng xanh và nhất là ánh sáng trắng. Đèn phát huỳnh quang hạt nano cũng vượt qua trở ngại này. Các nhà khoa học tại Sandia National Laboratories thuộc Bộ Năng lượng Mỹ (Department of Energy) đã chế tạo thành công đèn huỳnh quang phát ánh sáng trắng bằng cách trộn hạt nano có đường kính khác nhau phát ra ánh sáng đỏ, xanh lá cây, xanh. Tổng hợp ba loại màu này sẽ cho ra ánh sáng trắng (Hình 4.8). Kỹ thuật quan trọng trong quá trình chế tạo đèn huỳnh quang hạt nano là cần phải tránh sự kết tập của hạt nano, vì khi có sự kết tập xảy ra, đường kính gia tăng làm đặc tính nano biến mất và việc điều chỉnh màu sẽ mất hiệu quả. Một thông tin gần đây [11] cho biết ống than nano - một vật liệu thần kỳ và đa năng - khi được cắt thành những ống rất ngắn sẽ trở thành chấm lượng tử phát quang khi được kích hoạt bởi tia tử ngoại do hiệu ứng giếng lượng tử.



Hình 4.8: Đèn phát huỳnh quang màu xanh (trái) và màu trắng (phải) được chế tạo tại Sandia National Laboratories (Mỹ) (Nguồn: http://www.physlink.com/News/071403QuantumDotLED.cfm).

Đèn huỳnh quang hạt nano phát ánh sáng trắng hiện nay vẫn là một đề tài nghiên cứu quan trọng nhằm tạo ra loại đèn có tuổi thọ cao và ít hao năng lượng [12]. Mặc dù có những ưu điểm vượt trội hơn các loại LED trên thương trường, việc thương mãi hóa đèn huỳnh quang hạt nano để tạo ra một sản phẩm đại trà hay chế tạo màn hình tivi vẫn còn nhiều khó khăn và tùy thuộc vào cách tổng hợp các hạt nano có kích thước giống nhau và cách hòa lẫn đồng đều vào các vật liệu nền không có sự kết tập ngoài ý muốn.

4.7 Hạt nano kim loại vàng: plasmon và sự phát huỳnh quang

Từ buổi bình minh của lịch sử loài người, vàng có thể nói là bề nổi của một nền văn minh. Hơn 3.000 năm trước, tại Ai Cập và Trung Quốc, con người đã ý thức vàng là kim loại quý, đã biết khai thác, gia công vàng tạo ra các đồ trang sức quý giá và được xem như một thế chấp cụ thể dự trữ cho sự phồn thịnh của một triều đại. Giá trị về mỹ thuật hay kinh tế của vàng cho đến nay vẫn không có nhiều thay đổi, nhưng trong nền công nghệ nano hiện đại với những tiềm năng ứng dụng quan trọng của hạt nano vàng trong quang học, quang điện tử và y học, vàng nano có lẽ còn quý giá hơn vàng khối trên quan điểm thực dụng nhằm phụng sự cho cuộc sống và hạnh phúc con người.

Ở trạng thái khối, trong các ứng dụng quang học hay quang điện tử, vàng hữu dụng cho lắm thì chỉ dùng làm gương phản chiếu, kỳ dư xem như là "bỏ đi". Tuy nhiên, vàng nano cho con người một lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng hoàn toàn mới lạ. Khi sóng điện từ tác dụng lên hạt nano vàng, tùy vào kích cỡ của hạt sóng điện từ sẽ (1) có tác dụng sóng tuân theo hiệu ứng "cộng hưởng plasmon" của các điện tử tự do bề mặt và (2) có tác dụng hạt khi kích cỡ của vàng nhỏ hơn 2 nm và sự phát huỳnh quang xảy ra tuân theo quy luật lượng tử như hạt bán dẫn CdSe. Chúng ta hãy tuần tự khảo sát hai trường hợp thú vị này.

Đặc điểm của kim loại là sự hiện hữu dày đặc của những điện tử tự do. Đây cũng là nguyên nhân của sự bóng loáng bề mặt, truyền điện và truyền nhiệt ưu việt của kim loại. Khi kim loại như vàng và bạc ở dạng hạt nano, hạt không còn màu vàng hay bạc "cố hữu" ở trạng thái khối mà phát ra nhiều màu sắc khác nhau tùy vào kích cỡ và hình dạng (Hình 4.9). Điều này đi ngược lại những hiểu biết thường thức trong cuộc sống hằng ngày. Hai chiếc nhẫn vàng được nấu chảy và gia công thành một chiếc nhẫn to gấp đôi thì vẫn là chiếc nhẫn màu vàng. Thật ra, màu sắc của hạt nano vàng và bạc từ dung dịch keo đã được người La Mã ứng dụng vào thế kỷ 4. Người ta còn pha chế hạt nano vàng với thủy tinh để làm kính màu đỏ "ruby" trang trí cho cửa sổ thánh đường. Mặc dù hạt nano vàng đã được ứng dụng hơn 1.700 năm, sự đổi màu của hạt chỉ được làm sáng tỏ vào năm 1908 bởi nhà khoa học Đức, Gustav Mie, qua lời giải dựa trên phương trình sóng điện từ Maxwell cho bài toán về sự hấp thụ và tán xạ của sóng trên bề mặt của các hạt hình cầu. Vì vậy, sự hiển thị màu sắc của hạt nano vàng có đường kính từ vài chục đến vài trăm nanomét không trực tiếp liên quan đến sự lượng tử hóa năng lượng, vì sóng điện từ tác động lên những điện tử tự do bề mặt hạt mang đặc tính sóng có cơ bản lý thuyết dựa trên phương trình Maxwell.

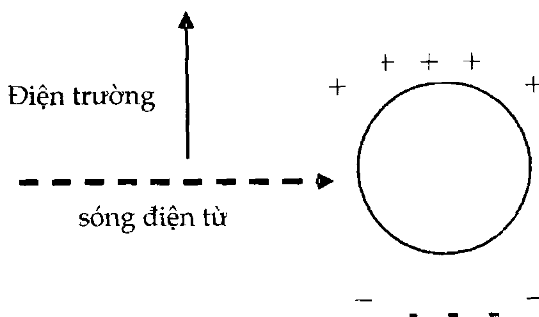




Hình 4.9: Sự thay đổi màu sắc của hạt nano vàng ở các kích thước khác nhau (Nguồn: Dr. Michael Cortie, University of Technology, Sydney, Australia).

Màu vàng quen thuộc của vàng là sự hấp thụ ánh sáng màu xanh của phổ mặt trời và phát ra màu vàng. Nhưng khi vàng được thu nhỏ cho đến kích cỡ nhỏ hơn bước sóng của vùng ánh sáng thấy được (400 - 700 nm), theo Mie hiện tượng "cộng hưởng plasmon bề mặt" (surface plasmon resonance, SPR) xảy ra. Đây là do tác động của điện trường của sóng điện từ (ánh sáng) vào các điện tử tự do trên bề mặt của hạt nano. Điện trường làm phân cực hạt, dồn điện tử về một phía tạo ra hai vùng, vùng mang điện tích âm và vùng mang điện tích dương (Hình 4.10). Vì bản chất sóng nên điện trường dao động làm cho sự phân cực bề mặt dao động theo. Sự dao động này được gọi là "plasmon". Đám mây điện tích trên bề mặt hạt cũng sẽ dao động lúc âm lúc dương theo nhịp điệu và cường độ của điện

trường. Ở một kích thước và hình dáng thích hợp của hạt nano, độ dao động (tần số) của đám mây điện tích sẽ trùng hợp với độ dao động của một vùng ánh sáng nào đó. Sự cộng hưởng xảy ra và vùng ánh sáng này sẽ bị các hạt nano hấp thụ. Đây là một hiện tượng đặc biệt cho vàng và bạc nhưng không thấy ở các kim loại khác như sắt, bạch kim hay palladium.



Hình 4.10: Sự phân cực điện tử bề mặt của hạt hình cầu do điện trường của sóng điện từ.

SPR có bước sóng hấp thụ trong khoảng 520 nm (sóng màu xanh) và ít bị ảnh hưởng của kích thước hạt trong phạm vi từ 9 đến 22 nm (Bảng 2). Các hạt nano hấp thụ ánh sáng xanh sẽ hiển thị màu đỏ. Khi nhìn lại kính "ruby" đỏ mà cổ nhân đã chế tạo từ mấy trăm năm trước, ta nhận ra ngay những hạt nano vàng được chế tạo theo phương thức cổ truyền có kích thước 9 - 22 nm. Khi hạt càng lớn thì bước sóng hấp thụ có bước sóng dài hơn và khi đến kích

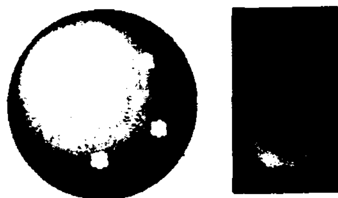
thước 99 nm, hạt hấp thụ sóng màu vàng (bước sóng 575 nm) và hiển thị màu xanh.

Bảng 2: Sự phân cực của điện tử bề mặt do điện trường của sóng điện từ [13].

Đường kính hạt (nm)	Bước sóng hấp thụ (nm)
9	517
15	520
22	521
48	533
99	575

Với một sáng kiến độc đáo, một nhóm nghiên cứu tại Rice University (Mỹ) [14] đã phủ vàng lên hạt nano silica (thủy tinh) tạo nên vỏ nano vàng (nanoshell). Điều chỉnh đường kính hạt silica đến 210 nm và độ dày của vàng làm di chuyển sự hấp thụ sóng điện từ bởi SPR đến vùng tia cận hồng ngoại (bước sóng 800 - 2.200 nm). Phương pháp phủ vàng lên hạt thủy tinh silica tạo ra một vật liệu lai với khả năng hấp thụ sóng bởi SPR về phía vùng phổ của những bước sóng dài hơn vùng hồng ngoại, tiến về sóng terahertz, vi ba, những dải sóng rất quan trọng trong công nghệ truyền thông. Trong dải sóng này, tiềm năng ứng dụng của loại hạt nano lai trong các dụng cụ quang điện tử gần như vô hạn.

Hiệu ứng SPR sẽ biến mất khi vật liệu trở lại trạng thái khối. Khi các hạt nano vàng tập tích đến độ lớn micromét, cái màu vàng quyến rũ nguyên thủy của kim loại vàng sẽ xuất hiện trở lại. Ngược lại, hiệu ứng SPR cũng sẽ biến mất khi hạt nano nhỏ hơn 2 nm. Ở thứ nguyên này, ta đi vào thế giới lượng tử. Giống như chấm lượng tử bán dẫn được đề cập ở trên, năng lượng được lượng tử hóa thành các mức rời rạc. Sóng điện từ giờ đây có tác dụng hạt (quang tử). Nhóm của giáo sư Robert Dickson (Georgia Institute of Techology, Mỹ) đã tạo ra những hạt nano (chấm lượng tử) vàng với kích thước thật chính xác chứa 5, 8, 13, 23 và 31 nguyên tử [15]. Đây là những hạt phát huỳnh quang, trong đó chùm 31 nguyên tử có đường kính lớn nhất khoảng 1 nm. Những hạt này được xử lý bề mặt để hòa tan được trong nước. Trong dung dịch nước, theo thứ tự kích thước từ nhỏ đến lớn, khi được kích hoạt những hạt này có khả năng phát ra tia tử ngoại, ánh sáng xanh, xanh lá cây, đỏ và tia hồng ngoại (Hình 4.11). So với chấm lượng tử bán dẫn CdSe chứa vài trăm đến hơn 1.000 nguyên tử, chấm lượng tử vàng nhỏ hơn với vài chục nguyên tử và không có độc tính như Cd. Vì vậy, tiềm năng áp dụng trong y học rất lớn.



Hình 4.11: Sự phát huỳnh quang ánh sáng xanh của hạt nano vàng chứa 8 nguyên tử vàng [15].

4.8 Giếng lượng tử và tia hồng ngoại

Tia hồng ngoại (hồng: đỏ, ngoại: ngoài) là vùng sóng phía ngoài ánh sáng đỏ, có bước sóng dài hơn ánh sáng đỏ trải dài từ 700 nm đến 14.000 nm (14 μm). Tia hồng ngoại là vùng sóng điện từ vô cùng quan trọng trong các ứng dụng viễn thông, không gian, quốc phòng và dân dụng. Những gì ta gọi là "nhiệt" theo ý nghĩa thông thường phát từ lò sưởi, ly nước nóng, cơ thể con người đều nằm trong vùng sóng hồng ngoại. Mặc dù tia hồng ngoại có băng tần dải rộng (broadband), nhưng phần lớn bị bầu không khí hấp thụ chỉ chừa lại những "cửa sổ", tức là những vùng sóng tia hồng ngoại không bị hấp thụ, đặc biệt là vùng sóng 3 - 5 μm và 8 - 14 μm. Hai vùng này theo định luật bức xạ Planck tương đương một vật phát nhiệt có nhiệt độ 300 - 600°C (3 - 5 μm) và 30 – 40°C (8 - 14 μm). Một cách ngẫu nhiên, đây cũng là vùng nhiệt độ của động cơ nổ hay động cơ phản lực và nhiệt độ con người. Vì vậy,

trong những dụng cụ cảm biến với tia hồng ngoại (infrared detector/sensor) người ta thiết kế vật liệu có thể hấp thụ hai vùng sóng này.

Công nghệ tia hồng ngoại đã đạt đến mức độ trưởng thành và đã sản xuất những dụng cụ và thiết bị quan trọng. Bộ cảm biến hồng ngoại là một bộ phận trung tâm của tên lửa tìm nhiệt, dùng để truy lùng những nguồn nhiệt từ máy bay và tàu chiến đối phương, điều khiển tên lửa phá tung mục tiêu. Bộ cảm biến viễn hồng ngoại (bước sóng 8 - 12 μm) là một trong những thiết bị quan trọng trong các vệ tinh dùng để quan sát mặt đất cho mục đích quân sự và dân sự. Một trong những dụng cụ quan trọng khác là máy ảnh hồng ngoại chọc thủng màn đêm, xuyên qua bụi rậm chụp những bức ảnh do sự khác biệt nhiệt độ giữa mục tiêu chụp và môi trường xung quanh (Hình 4.12). Thiết bị này được gắn vào ống nhòm hoặc kính cá nhân (goggle) xé toạc bóng tối phát hiện dễ dàng những kẻ đi ngang về tắt, thích chui vào bụi làm những chuyện mờ ám linh tinh!



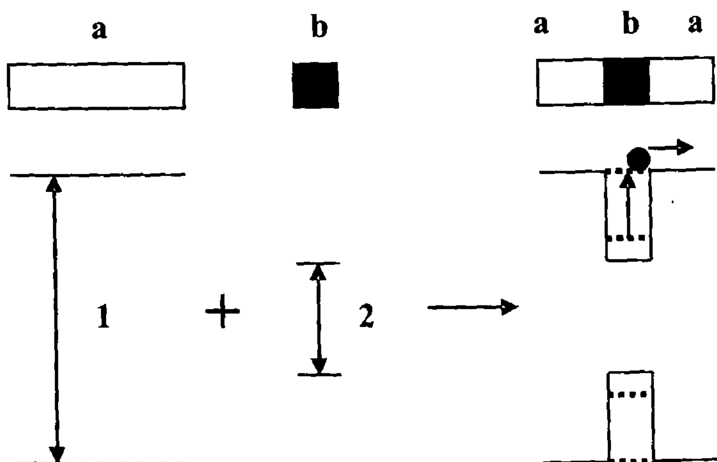
Hình 4.12: Hai người lính trong bụi rậm với màn đêm dày đặc hiện ra trong máy ảnh hồng ngoại (Nguồn: Wikipedia).

Mặc dù nền công nghệ hồng ngoại đã trưởng thành, nhưng chế tạo những vật liệu cảm ứng hồng ngoại ở những bước sóng nhất định với độ nhạy cao vẫn là những thử thách lớn trong vật liệu học. Những vật liệu cảm thụ tia hồng ngoại thường là silicon hay là các hợp chất bán dẫn như PtSi, InSb, InGaAs, HgCdTe. Gần đây, vật liệu hữu cơ như ống than nano và polymer dẫn điện được khảo sát cũng cho thấy sự cảm ứng đối với tia hồng ngoại. Khi quang tử hồng ngoại kích hoạt điện tử của vật liệu, dòng điện xuất hiện, và qua cường độ dòng điện sự khác biệt nhiệt độ của mục tiêu được ghi nhận thành hình ảnh. Nguyên tắc này cũng giống như máy ảnh kỹ thuật số thông thường, trong đó sự xuất hiện dòng điện là do cảm ứng với ánh sáng thấy được.

Từ thập niên 80 của thế kỷ trước, các nhà khoa học đã ghi nhận khả năng hấp thụ tia hồng ngoại xảy ra tại các bậc năng lượng của giếng lượng tử. Cơ quan NASA và Jet Propulsion Laboratories (California Institute of Technology, Mỹ) từ hai thập niên qua đã đầu tư vào chương trình nghiên cứu "bộ cảm ứng hồng ngoại giếng lượng tử" (quantum well infrared photodetector, QWIP) và chế tạo máy ảnh QWIP cho vệ tinh và cho những thiết bị theo dõi tên lửa đạn đạo [16]. QWIP là chương trình nghiên cứu cơ mật quốc gia của Mỹ và chỉ mới được giải mật vào năm 1997. Nhu cầu chế tạo những "thiên lý nhãn" dùng trong các vệ tinh ngoài không gian để quan sát quả địa cầu cho việc dự báo thời tiết, tìm kiếm quặng mỏ, trinh sát quân sự đòi hỏi những vật liệu có thể cảm ứng tia viễn hồng ngoại với bước sóng rất dài (> 12 μm). Ở những bước sóng dài năng lượng càng nhỏ ($E = h\nu = hc/\lambda$) và cái giếng lượng tử của phương trình sóng Schrödinger trở thành một nền tảng cơ bản trong việc thiết kế vật liệu để đáp ứng nhu cầu này.

Vật liệu tiêu biểu của QWIP là hợp chất bán dẫn GaAs và AlGaAs. GaAs là một lớp mỏng nanomét được kẹp giữa hai lớp AlGaAs. AlGaAs có khe dải năng lượng to hơn GaAs, nên khi kết hợp lại với nhau giếng lượng tử GaAs với đường kính vài nanomét sẽ được hình thành (Hình 4.13). Kích thước của giếng GaAs được thiết kế sao cho điện tử trong giếng được quang tử hồng ngoại kích hoạt lên bậc năng lượng cao hơn nhảy thoát ra khỏi miệng

giếng trở thành dòng điện (Hình 4.13). Chiều cao giếng được điều chỉnh bởi nồng độ nhôm trong hợp chất AlGaAs và khoảng cách giữa các bậc năng lượng bởi đường kính giếng (công thức 5, Phụ lục). Giống như trường hợp sự phát huỳnh quang của chấm lượng tử, ta dùng một vật liệu giống nhau chỉ cần điều chỉnh đường kính và chiều cao nano của giếng, QWIP có thể bao trùm toàn bộ vùng hồng ngoại, cảm ứng những vùng sóng từ cận hồng ngoại (1 - 3 μm) đến viễn hồng ngọai (8 - 12 μm), cực viễn hồng ngoại (> 12 μm). Các nhà vật liệu học đi xa hơn, thiết kế các loại giếng lượng tử có thể cảm nhận quang tử ở vùng sóng có bước sóng dài hơn nữa tiến đến vùng sóng terahertz (bước sóng 30 – 3.000 μm, năng lượng mili eV) có nhiều áp dụng trong y học và việc chống khủng bố, rà soát vũ khí hay bom mang trong người.



Hình 4.13: Cơ chế của QWIP. Điện tử (●) được kích hoạt trong giếng lượng tử nhảy ra ngoài trở thành dòng điện. (a): AlGaAs; (b):GaAs; (1) (2): Khe dải năng lượng; (.....): Bậc năng lượng trong giếng do sự lượng tử hóa.

Những tiến bộ trong cách tạo hình chấm lượng tử bán dẫn trong công nghệ nano đưa đến việc áp dụng chấm lượng tử trong bộ cảm ứng hồng ngoại (quantum dot infrared detector, QDIP). Những năm gần đây, rất nhiều kết quả của các công trình QDIP đã được công bố trên các tạp chí chuyên ngành [17]. Theo lý thuyết, QDIP có độ nhạy cao hơn QWIP và các hợp chất bán dẫn cảm ứng ở vùng viễn hồng ngoại, nhưng chúng cần thời gian cho sự

nghiên cứu để trở thành các sản phẩm điện tử và quang điện tử hữu dụng.

Chỉ trong vòng 20 năm QWIP đã có những bứt phá kỹ thuật và trở thành một bộ môn quan trọng trong công nghệ bán dẫn. Lý thuyết về QWIP đã được viết thành sách [18-19], và những phương thức trong công nghệ nano tạo ra vật liệu nano với độ chính xác cấp nanomét sẽ cho ta những dụng cụ hồng ngoại, terahertz thỏa mãn độ nhạy và chức năng cao trong một tương lai không xa.

4.9 Tiềm năng ứng dụng

Ngoài sự phát quang, việc chuyển hoán năng lượng mặt trời thành điện năng là một ứng dụng quan trọng khác của chấm lượng tử với hiệu suất kinh ngạc 300%, vượt trội hơn tất cả vật liệu được biết từ trước đến nay (hiệu suất của pin mặt trời silicon trên thương trường chỉ có 15%) [20]. Vật liệu nano còn có một ứng dụng nổi bật là trị liệu, chẩn đoán bệnh, tải thuốc đến tế bào bệnh và các áp dụng khác trong nghiên cứu sinh y học. Sự phát sáng huỳnh quang không ngừng ở việc tạo các loại bóng đèn nhiều màu sắc. Chấm lượng tử (hạt nano) được "gắn" vào các phân tử sinh học trong tế bào. Dưới sự kích hoạt của tia tử ngoại, chấm lượng tử phát quang giống như cây thông Giáng Sinh trong tế bào, giúp ta phân biệt phân tử ta muốn quan sát với các phân tử xung quanh. Các nhà khoa học tận dụng hiệu ứng cộng hưởng plasmon của hạt nano vàng tạo ra bộ cảm ứng sinh học và sự phát

huỳnh quang trong việc trị liệu ung thư. "Thiên lý nhãn" QWIP bao trùm cả vùng hồng ngoại và sóng terahertz là một loại thiết bị cảm ứng đa năng, khi áp dụng cho thiên văn có khả năng "nhìn" thấy những hành tinh lạnh chơi vơi trong vũ trụ, hay gần gũi hơn nhìn địa cầu từ vệ tinh, và khi hướng vào cơ thể con người QWIP giúp y sĩ định vị khối u ung thư, gia tăng sự chính xác cho quá trình phẫu thuật. Tất cả những tiềm năng ứng dụng nhiều hứa hẹn này sẽ được đề cập ở Chương 5 kế tiếp.

4.10 Thượng đế đổ xí ngầu!

Mặc dù Einstein là người "đã thấy rõ hơn ai hết trước ông nền tảng xác suất của các định luật vật lý, và ông là người tiên phong trong cuộc chiến đấu chinh phục sự hoang dã của các hiện tượng lượng tử" (Max Born) [21], nhưng cuối cùng Einstein không tin vào tính xác suất như nền tảng của thế giới vi mô. Cho đến ngày ông qua đời, Einstein không tin cơ học lượng tử là một lý thuyết hoàn chỉnh. Ông đã hoài nghi nguyên lý bất định Heisenberg rồi sau đó phải công nhận nó, nhưng vẫn bất đồng ý kiến với Bohr về thế giới quan lượng tử, được diễn tả qua câu nói "Thượng đế không đổ xí ngầu" (God does not play dice). Câu nói đã là một ám ảnh lớn của các nhà khoa học nhiều thập niên liền, làm cho nhiều trí tuệ lớn trong vật lý phải ngập ngừng, bối rối. Nhưng định lý Bell (1964) và các kiểm tra thực nghiệm nối tiếp sau đó đã chứng minh rằng Thượng đế quả thật đã đổ xí ngầu [21].

Và Thượng đế chơi trò này rất giỏi vì ngày nay biết bao ứng dụng điện tử, quang điện tử hữu ích cho con người đã xuất hiện nhờ vào tính chất xác suất của thế giới lượng tử.

Bước vào thế kỷ 21, cơ học lượng tử không còn mang màu sắc huyền bí của triết học hay chỉ là một cuộc chơi toán học cao cấp thỏa mãn tính hiếu kỳ hàn lâm, mà nó đã được khoác lên chiếc áo thực dụng với những áp dụng quan trọng trong tin học lượng tử (quantum information) và công nghệ nano. Như trong bài viết này đã trình bày, sự thu nhỏ của vật liệu đến cấp nanomét đã cho thấy rõ sự chi phối lượng tử, tạo ra những bậc năng lượng rời rạc. Chỉ cần những quy luật cơ bản nhất trong cơ học lượng tử cũng đủ để cho ra những ứng dụng cực kỳ mới lạ qua sự tác động của sóng điện từ trên các vật liệu nano trải rộng từ sóng terahertz, viễn hồng ngoại cho đến vùng ánh sáng thấy được, tia tử ngoại, bao trùm một vùng to lớn của sóng điện từ với bước sóng kéo dài từ vài ngàn micromét đến vài trăm nanomét. Điều này phản ánh sự thành công lớn của cảm ứng hồng ngoại trong nền công nghiệp bán dẫn hiện đại.

Vật liệu nano trở thành một sân chơi để cơ học lượng tử thao túng và khẳng định tiềm năng áp dụng của mình. Cơ học lượng tử cũng là ánh đuốc dẫn đường định hướng việc chế tạo những vật liệu nano mới cho các ứng dụng tương lai trong điện tử, quang điện tử và quang tử học. Tinh thể nano, hạt nano, ống nano, que nano của các chất hữu cơ, oxide kim loại hay bán dẫn vô cơ với nhiều hình

dạng và kích thước khác nhau, lần lượt xuất hiện trong các phòng thí nghiệm trên thế giới. Đèn LED, đèn huỳnh quang hạt nano cho những tiềm năng ứng dụng vô cùng phong phú của công nghệ "xanh" theo tiêu chuẩn ít tiêu hao năng lượng, giảm thiểu ô nhiễm và gìn giữ môi sinh. Lượng tử và nano cũng là bàn tay êm dịu của người hiền mẫu. Chúng là cột sống của những áp dụng y khoa hiện đại càng ngày càng đem đến nhiều thành quả bất ngờ trong việc định vị, kết hợp, cảm ứng với phân tử sinh học, tải thuốc, phát hiện tế bào ung thư cho việc trị liệu và phẫu thuật.

Khi những công trình nghiên cứu thuần lý của cơ học lượng tử được kết hợp với cứu cánh thực dụng của nền công nghệ nano, nhiều ý tưởng mới sẽ nảy sinh, nâng cao lý luận vật lý vượt ra ngoài phạm vi hiện có, cũng như tạo ra nhiều cơ hội cho các nghiên cứu đa ngành để hình thành các loại vật liệu mới với những ứng dụng siêu việt cho cuộc sống đời thường. Có thể khẳng định rằng những điều này sẽ không xảy ra nếu không có hằng số Planck; một hằng số khiêm tốn có một trị số rất nhỏ nhưng ảnh hưởng thật là vĩ đại. Nó mang tính phổ quát bao trùm vũ trụ, ngự trị thế giới của vật chất cực nhỏ đến thế giới của vô số các thiên hà bao la, làm thay đổi sự hiểu biết về vũ trụ, và tiếp tục phong phú hóa cuộc sống con người trên quả địa cầu nhỏ bé này.

Phụ lục: Bài toán chấm lượng tử và giếng lượng tử của phương trình sóng Schrödinger

Chi tiết về phương trình sóng Schrödinger có thể tìm thấy ở các sách giáo khoa hóa lý của năm thứ nhất đại học. Ở đây, lời giải về các bậc năng lượng của giếng lượng tử sẽ được trình bày. Phương trình sóng Schrödinger là một phương trình vi phân, cho trường hợp một thứ nguyên x, được viết như sau:

$$(-h^2/8\pi^2 m)(d^2\psi/dx^2) = E\psi \quad (1)$$

h là hằng số Planck (6,626 x 10^{-34} J.s), m là khối lượng điện tử, E là các bậc năng lượng điện tử, ψ là hàm số sóng. Lời giải của phương trình (1) cho giếng hay chấm lượng tử có đường kính a là:

$$\psi = A \sin(n\pi x/a) \quad n = 1, 2, 3, ... \quad (2)$$

A là một hằng số, n là số thứ tự của các bậc năng lượng (Hình P1).

Thay công thức (2) vào (1), ta có:

$$E = n^2h^2/8ma^2 \quad n = 1, 2, 3, ... \quad (3)$$

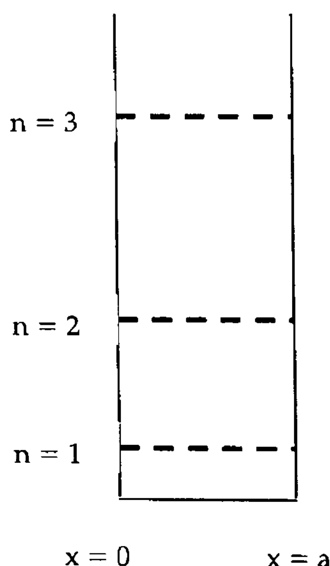
Khi n = 1 ta có:

$$E_1 = E_{quantum} = h^2/8ma^2 \quad (4)$$

Độ sai biệt năng lượng giữa bậc n =1 và n = 2 là:

$$E_2 - E_1 = 3h^2/8ma^2 \quad (5)$$

Kết quả trên cho ta thấy hằng số Planck, h, chi phối trị số năng lượng và sai biệt giữa các mức năng lượng (công thức 4 và 5). Vì hằng số Planck rất nhỏ, theo công thức trên đối với những vật có ở kích thước vĩ mô, trung mô (m, cm, mm, μm), các trị số này gần như zero. Vì vậy, dải năng lượng cho ta cảm giác gần như liên tục. Tuy nhiên, khi a ở thứ nguyên nanomét như trong trường hợp giếng lượng tử hay chấm lượng tử độ sai biệt giữa các bậc năng lượng tăng lên đáng kể và không thể xem như là zero nữa. Các bậc năng lượng trở nên rời rạc, ta gọi đây là sự lượng tử hóa năng lượng.



Hình P1: Các bậc năng lượng điện tử của chấm lượng tử hay giếng lượng tử có đường kính a.

Tài liệu tham khảo và ghi chú

1. Để một điện tử di chuyển trong điện áp 1 volt, ta cần năng lượng 1 electron-volt (eV) (E = 1 eV = 1,602 x 10^{-19} J). Vận tốc v được tính từ $E = 1/2\ (mv^2)$, v= 5,93 x 10^5 m/s. Khối lượng m của electron là 9,1 x 10^{-28} g. Từ công thức de Broglie, $\lambda = h/mv$, λ = 1,2 x 10^{-9} m.

2. Một cú vớt sẽ làm trái bóng golf (khối lượng m = 45 g) bay với vận tốc 30 m/s. Dùng công thức de Broglie, bước sóng của trái bóng golf là 4,9 x 10^{-34} m. Đây là con số cực kỳ nhỏ và vô nghĩa.

3. Matthieu Ricards and Trinh Xuan Thuan, "*The quantum and the lotus*", Three Rivers Press, New York, 2001.

4. M. Arndt, K. Hornberger and A. Zeilinger, *Physics World*, March 2005, pp.35.

5. J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon, *Angnew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 4630.

6. M. B. Cortie, *Gold Bulletin*, **37** (2004) 1.

7. K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 11960.

8. W. Eberhart, *Surface Science*, **500** (2002) 242.

9. Trương Văn Tân, *Vật liệu tiên tiến: từ polymer dẫn điện đến ống than nano*, nxb Trẻ, TP HCM, 2008.

10. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez – Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 9463.

11. *Photonics Spectra*, June 2008, pp.98.

12. H. S. Jang, H. Yang, S. W. Kim, J. Y. Han, S. G. Lee and D. Y. Jeon, *Adv. Mater*, **20** (2008) 2696.

13. M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 293.

14. S. J. Odenburg, J. B. Jacson, S. L. Westcott and N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 2897.

15. J. Zheng, C. Zhang, R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 077402-1.

16. S. D. Gunapala et al, *Infrared Phys. & Tech.*, **42** (2001) 267.

17. J. Jiang et al, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 2166.

18. K. K. Choi, "*The physics of quantum well infrared photodetectors*", World Scientific, London, 1997.

19. H. Schneider and H. C. Liu, "*Quantum well infrared photodetectors*", Springer, Berlin New York, 2007.

20. R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev and A. L. Efros, *Nano Lett.*, **5** (2005) 865.

21. Nguyễn Xuân Xanh, "*Einstein*", Chương 7, nxb Tổng hợp TP HCM, 2007.

Chương 5

VẬT LIỆU NANO TRONG Y HỌC: HIỀN MẪU HAY TỬ THẦN?

"There is nothing new under the sun,
but there are lots of old things we don't know."

Ambrose Bierce

5.1 Khi thai nhi biết mỉm cười

Vài năm trước, nhật báo "The Age" tại thành phố Melbourne (Úc) đăng một bức ảnh rất to trên trang nhất với cái tít "Thai nhi biết cười trong bụng mẹ." Không ít người có thành kiến với báo chí nghĩ ngay đây chỉ là cái tin giật gân của mấy ông nhà báo "nói láo" ăn tiền! Nhưng khi nhìn kỹ bức ảnh thì có oan cho ông nhà báo, vì quả thật là thai nhi đang nhoẻn miệng cười trong bụng mẹ giống như nụ cười thiên thần của các trẻ sơ sinh trong giấc ngủ. Bài báo tường thuật một cách thú vị về nền tảng khoa học của việc dùng siêu âm (ultrasound) tạo ảnh những bộ phận trong cơ thể. Đến nay, kỹ thuật tạo ảnh siêu âm trở thành một thiết bị không thể thiếu để theo dõi sự phát triển, sức khoẻ và xác định giới tính của thai nhi. Trong

hơn nửa thế kỷ qua, từ khi tạo ảnh siêu âm được áp dụng vào y học, kỹ thuật này không ngừng cải thiện và phát triển. Từ những bức ảnh lem nhem của hai mươi năm trước cho đến ảnh 3 chiều rõ nét hiện tại, thiết bị siêu âm còn cho thấy thai nhi cử động trên màn hình tivi trước sự ngạc nhiên và vui mừng của những người sắp chuẩn bị làm cha mẹ lần đầu.

Một phương pháp tạo ảnh thông dụng khác cho cấu trúc và các bộ phận của cơ thể con người là sử dụng từ trường để tạo ảnh qua hiệu ứng cộng hưởng từ hạch (magnetic resonance imaging, MRI). Hai thí dụ trên cho thấy việc tạo ảnh trở nên một thao tác cần thiết cho y học hiện đại trong việc chẩn bệnh, trị liệu và phẫu thuật. Trong khi hóa học đóng góp vào y học qua các phương pháp tổng hợp chế tạo các loại dược liệu từ những viên aspirin khiêm tốn đến thuốc kháng sinh, kháng ung thư và thậm chí thuốc Viagara "siêu hạng" (người viết chỉ nghe vậy), thì những phát triển trong vật lý đã mang đến cho y học nhiều dụng cụ chẩn bệnh tinh vi, gia tăng sự chính xác trong các liệu pháp và phẫu thuật.

Việc ra đời những sản phẩm nano hay sản phẩm dựa trên công nghệ nano không phải là một hiện tượng đột khởi mà là những thành quả nghiên cứu cơ bản của các nhà khoa học trên thế giới được tích lũy trong một khoảng thời gian dài. Thuật ngữ "nano" mang ý nghĩa mù mờ trước kia, giờ đây dần trở thành một từ ngữ quen thuộc đời thường. Vài thập niên trước, quan điểm của

công luận chỉ là những hoài nghi về công nghệ nano, đó chẳng qua là những nghiên cứu hàn lâm tạo ra những bài báo cáo khoa học mông lung được đóng khung trong khuôn viên tháp ngà đại học hay ở các học viện nghiên cứu kín cổng cao tường. Nhưng đến nay niềm tin của doanh nghiệp dành cho sự phát triển của công nghệ nano đã phản ánh tính sáng tạo thực dụng của các nhà nghiên cứu và sự trưởng thành của lĩnh vực này.

Vật liệu nano trong 20 năm gần đây tưởng chừng như chỉ quanh quẩn xung quanh những ứng dụng trong quang học, điện học, quang điện tử, nhưng sự phát triển của nó đã âm thầm vươn tầm tay đến sinh y học, mở ra một cơ hội cho những ứng dụng mới hay cải thiện những ứng dụng hiện có trong việc phụng sự sức khoẻ và hạnh phúc con người. Trong ý nghĩa này, cũng như hóa học và vật lý, vật liệu học (materials science) đang có một đóng góp to lớn trong lĩnh vực sinh y học qua các loại vật liệu nano với khả năng chứa thuốc, tải thuốc trị liệu và phát quang tạo ảnh trong mô tế bào sinh vật. Việc tải thuốc và nhả thuốc ở một "địa chỉ" nhất định trong cơ thể để công phá tế bào bệnh và tránh xa tế bào bình thường khoẻ mạnh là một trong những nghiên cứu hàng đầu của vật liệu y học. Vật liệu tải thuốc nano còn được thiết kế có khả năng phát quang. Khác với việc tạo ảnh một bộ phận vĩ mô trong cơ thể sử dụng siêu âm hay từ tính, việc tạo ảnh quan sát ở mức tế bào cần sự phát quang để phân biệt tế bào bệnh và tế bào bình thường cũng là một nghiên cứu

quan trọng. Sự kiện trao giải Nobel Hóa học năm 2008 cho việc khám phá và nghiên cứu của protein phát quang đã nói lên tầm quan trọng của sự phát quang ở thứ nguyên vi mô của tế bào và phân tử.

Quả thật, sức mạnh liên ngành của vật lý, hóa học và vật liệu học đã gia tăng hiệu quả và độ chính xác của các liệu pháp y khoa và sẽ tiếp tục mang lại những thành quả ngoạn mục cho y học trong việc duy trì sức khoẻ và hạnh phúc của con người. Những thành quả này chắc chắn không phải là liệu pháp, dược liệu làm cho ta có thể "cải lão hoàn đồng" hay tham lam hơn trở nên "trường sinh bất tử", nhưng nó sẽ giúp con người kéo dài cuộc sống hạnh phúc đến tuổi xế chiều. Rồi đây, những hình ảnh lãng mạn chiều tà "bà già lấy le ông già, chiều chiều dắt ra bờ sông..." sẽ không còn là bài hát nhại lời dí dỏm mà là những chuyện rất thực, rất tình tứ của những cặp bạn đời "thất thập cổ lai hi"!

Tuy nhiên, ta không nên quá lãng mạn mà quên đi thực tại không chỉ phũ phàng mà còn lắm khi nguy hiểm. Song song với những tiềm năng ứng dụng đầy tính sáng tạo, ta cần nhìn thực tế một cách lạnh lùng, đề cao cảnh giác trước các nguy cơ ẩn tàng của vật liệu nano. Việc gì sẽ xảy ra khi những hạt nano cực nhỏ đi vào "ngũ tạng lục phủ"? Chưa biết. Độc tính của vật liệu nano trong cơ thể sinh vật kể cả con người chưa hoàn toàn được hiểu rõ, và vẫn còn là một vùng mây đen mù mịt. Dường như, cái gì đẹp thường có cái bẫy chết người. Lịch sử đã ghi lại những

bi hùng ca của các bậc anh hùng cái thế uy vũ bao trùm thiên hạ, cuối cùng phải chết chỉ vì giai nhân khuynh quốc... Vật liệu y học nano mang đến hạnh phúc cho nhân loại cũng là một hình ảnh đẹp. Nhưng mặt trái của hình ảnh đẹp này có thể là bộ mặt của tử thần. Vậy, vật liệu nano trong y học là bàn tay hiền mẫu hay lưỡi hái tử thần? Để có một cái nhìn công bằng khách quan, chúng ta hãy tiếp tục đi vào những phần kế tiếp.

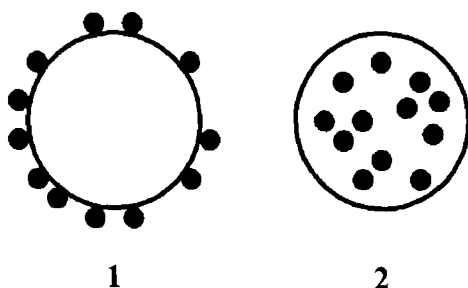
5.2 Hạt tải thuốc nano

Y học nano (nanomedicine) là một áp dụng của công nghệ nano vào y học cho việc phòng bệnh, chẩn đoán và trị liệu bằng cách dùng vật liệu nano để thao tác các hệ thống sinh học ở mức tế bào hay xuống thấp hơn nữa ở cấp phân tử. Những nghiên cứu trong y học nano phần lớn liên quan đến việc tải thuốc đến các tế bào bệnh và chẩn bệnh ở mức phân tử. Việc tận dụng hạt nano làm "vật tải" (carrier) trong việc tải thuốc và nhả thuốc đúng "địa chỉ" trở thành một đề tài nghiên cứu nóng vì nó liên quan đến việc phát triển dược liệu chống ung thư và khả năng doanh thu lớn cho các công ty y dược. Điều này có thể nhìn thấy qua số lượng các bài báo cáo liên quan gia tăng 15 lần trong 8 năm, từ 100 bài (năm 1999) đến 1.500 bài (năm 2007).

Hiệu lực của các loại dược liệu thường bị giới hạn bởi tính không phân biệt giữa tế bào bình thường và tế bào bệnh, ít hoà tan, dễ bị thải ra khỏi cơ thể và gây tác dụng phụ. Tải thuốc đến các tế bào ung thư trong hóa trị liệu

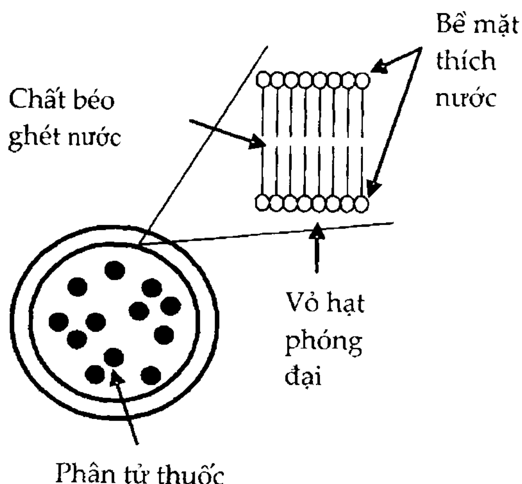
(chemotherapy) là một đề tài được nghiên cứu nhiều nhất. Thuốc để kháng ung thư hiện nay không những diệt tế bào ung thư mà còn tiêu hủy cả tế bào tốt. Sự hủy diệt bừa bãi theo cơ chế "bom rải thảm" không những phải trị liệu với liều thuốc rất cao mà còn gây ra những tác dụng phụ rất tai hại cho cơ thể bệnh nhân. Để khắc phục khuyết điểm này và lợi dụng sự khác biệt về lý tính, hoá tính giữa tế bào bình thường và tế bào ung thư, hạt tải thuốc nano được thiết kế ở một kích cỡ tối ưu vừa có "bộ cảm ứng" biết cảm nhận, phân biệt tế bào, vừa có "bộ phận đóng mở" biết giữ và nhả thuốc khi ở trong môi trường có pH hay nhiệt độ thích hợp. Hai yếu tố nổi bật của tế bào ung thư là có nhiệt độ cao hơn và pH biểu thị nhiều tính acid hơn tế bào bình thường.

Hạt tải thuốc nano được kết hợp với phân tử thuốc ở vỏ hoặc được chứa bên trong hạt (Hình 5.1). Các vật tải thuốc nano đã được khảo sát và chế tạo từ nhiều năm nay trong đó liposome, polymer, hạt nano xốp ceramic, hạt nano kim loại và gần đây ống than nano.



Hình 5.1: Phân tử thuốc (●) được kết hợp (1) ở vỏ hạt hoặc (2) được chứa bên trong hạt.

Liposome là một loại hạt có vỏ kép được thiết kế có tính thân nước (hydrophilic) ở bề mặt trong và ngoài để có thể di chuyển trong môi trường sinh học và chứa phân tử thuốc trong trạng thái dung dịch nước (Hình 5.2). Giữa hai bề mặt này là vùng chứa chất béo như phospholipid và cholesterol ghét nước (hydrophobic), có khả năng hòa tan dược liệu thích béo (lipophilic). Ngoài ra, bề mặt vỏ liposome được thiết kế với thành phần hóa học thích hợp sao cho hạt biết tránh các tế bào khoẻ mạnh không phải là mục tiêu tấn công, mà chỉ có thể tác dụng với tế bào ung thư và nhả thuốc khi gặp một môi trường có một nhiệt độ hay pH nhất định. Các nhà nghiên cứu sinh hóa học đã thiết kế lớp phospholipid có độ nhạy cảm với pH của môi trường. Nhờ vậy, khi liposome đi vào môi trường vi mô mang tính acid của khối u ung thư vỏ liposome tan vỡ và nhả thuốc vào tế bào bệnh [1]. Thành quả nghiên cứu trong vài thập niên vừa qua đã tối ưu hóa cấu trúc liposome, gia tăng hiệu năng cho việc hóa trị liệu ung thư trong cơ thể con người.



Hình 5.2: Cấu trúc liposome và phân tử thuốc (●).

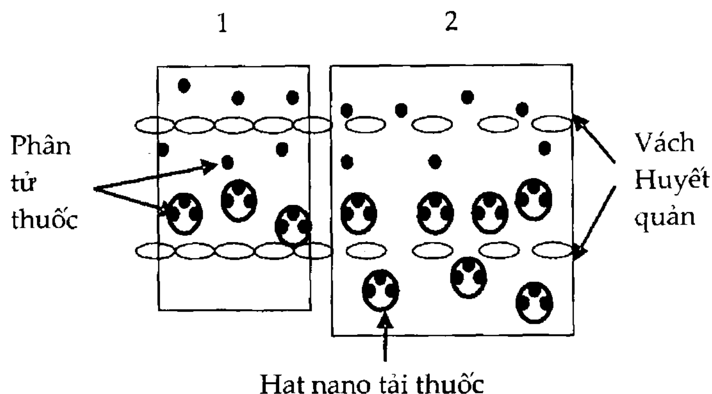
Polymer cũng là vật tải thuốc có chức năng tương tự nhưng với một cấu trúc đơn giản hơn (Hình 5.3). Vật liệu polymer thường được dùng là polymer sinh học chitosan (chế biến từ vỏ tôm) hay polymer tổng hợp, poly (butylcyano acrylate). Các polymer kết tập thành các mixen (micelle) có tính tương thích sinh học (bio-compatible) và phân hủy sinh học (bio-degradable). Gần đây, tương tự như hạt liposome, mixen polymer được thiết kế có độ nhạy đối với pH của môi trường xung quanh [2]. Độ nhạy pH của polymer được thiết kế để khi gặp môi trường của khối u ung thư polymer bị phân giải và nhả thuốc chống ung thư ở một tốc độ tối ưu định sẵn.



Hình 5.3: Vật tải polymer và phân tử thuốc (●).

Khi được đưa vào cơ thể, hạt nano tải thuốc sẽ theo hệ thống tuần hoàn qua mạch máu để đi đến mục tiêu. Kích cỡ của hạt nano hay mixen polymer là một yếu tố quan trọng cho việc tải thuốc. Kích cỡ này phải trong phạm vi từ 4 đến 400 nm [3]. Nếu nhỏ hơn 4 nm, hạt sẽ nhanh chóng bị thải ra theo đường bài tiết. Nếu lớn hơn 400 nm, hạt sẽ bị hệ thống miễn nhiễm phát hiện và loại trừ ra khỏi cơ thể. Như thế, dược liệu được bao lại trong từng "gói" nhỏ và di chuyển đến mục tiêu để "bắn phá" các tế bào ung thư. Nhưng làm thế nào những "gói" này có thể di chuyển đến đúng địa chỉ? Ở đây, người ta cũng lợi dụng sự khác biệt giữa vùng mô bình thường khoẻ mạnh và khối u ung thư. Tế bào của vách huyết quản trong vùng mô khoẻ mạnh có sự liên kết rất khít khao, trong khi đó những khoảng hở nanomét xuất hiện ở vách huyết quản của khối u ung thư (Hình 5.4). Phân tử thuốc tự do có thể đi xuyên vách qua sự thẩm thấu và khuếch tán tự nhiên, tác dụng và hủy diệt các tế bào tốt lẫn tế bào ung thư không phân biệt (Hình 5.4). Ngược lại, khi thuốc bị gói trong hạt tải nano, độ lớn của hạt không cho nó đi qua vách huyết

quản nhưng có thể chui lọt qua những khoảng hở đi vào khối u ung thư. Các nhà toán học còn có thể tính toán hình dạng tối ưu làm sao để hạt tải có thể chui qua kẽ hở huyết quản với số lượng tối đa.



Hình 5.4: Sự di động của phân tử thuốc và hạt tải thuốc trong huyết quản. (1) Huyết quản mô tế bào bình thường và (2) huyết quản mô tế bào ung thư [3].

5.3 Tạo ảnh sinh học

Hạt nano (còn gọi là chấm lượng tử) của hợp chất bán dẫn hay kim loại chứa vài nguyên tử đến vài trăm nguyên tử, có đường kính vài nanomét đến vài trăm nanomét. Như đã đề cập trong Chương 4, khi được kích hoạt bằng sóng có năng lượng cao như tia tử ngoại hay ánh sáng xanh (Bảng 1), hạt nano phát huỳnh quang cho nhiều màu sắc khác nhau tùy vào kích cỡ của hạt theo quy

luật lượng tử. Đặc tính phát quang của hạt nano đã được tận dụng một cách linh hoạt trong việc tạo ảnh, thắp sáng các tế bào trong nhiều ứng dụng sinh y học.

Bảng 1: Bước sóng và năng lượng sóng.

Ánh sáng	Bước sóng (nm)	Năng lượng sóng (eV)
Tia tử ngoại	ngắn hơn 380	lớn hơn 3,3
Tím	380	3,3
Xanh	450	2,8
Xanh lục	530	2,3
Vàng	580	2,1
Đỏ	720	1,7
Tia hồng ngoại	dài hơn 720	nhỏ hơn 1,7

Việc nối kết các phân tử có khả năng phát huỳnh quang (fluorophore) như fluorescein (phát màu xanh lục) hay rhodamine (phát màu đỏ) vào các tế bào để định vị và quan sát sự phân bố trong những thí nghiệm sinh học đã được thực hiện từ nhiều năm nay. Tuy nhiên, các phân tử huỳnh quang này có cường độ phát quang yếu và bị lu mờ sau vài phút hoạt động. Hạt nano giải quyết được những vướng mắc này. Trong cùng một điều kiện kích hoạt, hạt nano tỏa sáng gấp 20 lần phân tử huỳnh

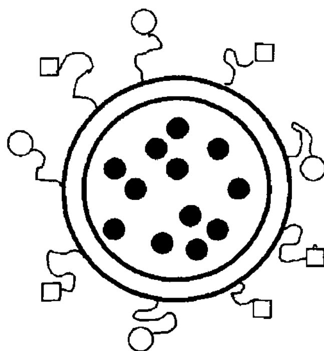
quang và giữ độ sáng liên tục không bị lu mờ theo thời gian.

Hạt nano của một số hợp chất bán dẫn, chẳng hạn như CdS (cadmium sulfide), CdSe (cadmium selenide) có đặc tính phát huỳnh quang. Hạt nano CdSe đã được công ty Invitrogen [4] tung ra thị trường dưới thương hiệu Qdot (Hình 5.5). Tuy nhiên, cadmium mang độc tính không thích hợp cho việc ứng dụng trong cơ thể. Để khắc phục khuyết điểm này, một lớp ZnS (sulfide kẽm) được phủ lên bề mặt CdSe ngăn chặn sự rò rỉ của cadmium. Sau đó, các loại nhóm biên hóa học (functional group), phân tử sinh học, kháng thể, protein, được kết hợp trên bề mặt hạt cho từng ứng dụng khác nhau. Dựa trên nguyên tắc phát quang theo quy luật lượng tử, hạt nano được chế tạo với nhiều kích cỡ và bề mặt được cải biến với kháng thể hay phân tử sinh học. Hạt sẽ kết hợp với các loại tế bào khác nhau, và dưới kính hiển vi các tế bào sẽ rực sáng như bầu trời đầy sao hay như cây thông Giáng Sinh muôn màu sắc.



Hình 5.5: Hạt nano Qdot bám vào tế bào và phát quang khi được kích hoạt bởi ánh sáng xanh cho thấy sự phân bố của tế bào [4].

Mặc dù liposome là vật tải nano phổ cập cho việc trị liệu ung thư, các nhà khoa học vẫn không ngừng hoàn thiện cấu trúc liposome. Một trong những cải biến gần đây mang tính đột phá là việc kết hợp phân tử sinh học và hạt nano phát quang vào bề mặt liposome, cho ra một loại vật liệu phức hợp nano đa năng (Hình 5.6) [5]. Phân tử sinh học có chức năng bám vào tế bào ung thư nhưng không tác dụng với tế bào khoẻ mạnh bình thường. Vật liệu phức hợp nano này vừa có thể phát quang tạo ảnh, vừa tìm và kết nối với tế bào ung thư và nhả thuốc tấn công mục tiêu. Việc phát quang tạo ảnh giúp người quan sát nhìn thấy tế bào ở vùng sâu trong cơ thể và ước lượng được mật độ kết tập và phân bố của liposome tại một "địa chỉ" nào đó.



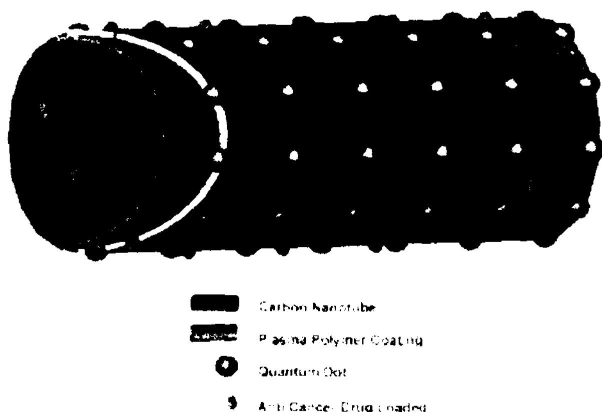
Hình 5.6: Phân tử sinh học (□) và hạt nano phát quang (O) được kết hợp trên bề mặt liposome [5].

Thật là thú vị khi trong một không gian cực nhỏ của hạt tải thuốc liposome, với những phương pháp tổng hợp



hóa học, các nhà khoa học đã cải biến bề mặt hạt liposome để tạo nên hệ thống hoàn chỉnh giống như một chiếc tàu chiến tí hon đi theo dòng chảy của hệ thống tuần hoàn vừa có đèn pha định vị, vừa có "radar" tìm mục tiêu và pháo để tiêu diệt đối phương! Và tất cả đã được thực hiện trong một không gian có đường kính chỉ trên dưới 100 nm (tương đương với 1/1.000 sợi tóc).

Cùng một phương pháp cải biến bề mặt tương tự, ống than nano đã được sử dụng thay cho liposome. Ống than nano có đường kính từ vài nanomét đến vài chục nanomét. Một bài báo cáo gần đây mô tả cách chế tạo và chức năng của ống than nano/hạt nano phát quang CdSe, trong đó bề mặt ống được xử lý với polymer để hạt nano CdSe được nối kết dễ dàng (Hình 5.7) [6]. Thuốc chống ung thư được chứa bên trong ống nano. Vật liệu phức hợp nano này được tiêm vào chuột và khi kích hoạt bằng ánh sáng xanh, hạt nano trên bề mặt ống than lập loè ánh sáng đỏ. Nhờ sự phát quang, người ta quan sát được sự kết tập của vật liệu phức tạp nano này nhiều nhất ở tế bào gan, thận, ruột, dạ dày của chuột thí nghiệm. So với liposome là hạt tải thuốc thông dụng hiện nay, ống than nanao có tiềm năng tải thuốc và nhả thuốc khá hiệu quả nhờ hiệu ứng xuyên thủng màng tế bào như cây kim [7]. Như đề cập ở phần kế tiếp, việc xuyên thủng có thể đưa đến hệ quả phát viêm tế bào và là một đề tài cần nghiên cứu triệt để trước khi đưa vào ứng dụng.



Hình 5.7: Ống than nano kết hợp với hạt nano phát quang trên phần vỏ và chứa thuốc chống ung thư trong phần ruột [6].

Hiện nay, thương phẩm Qdot và các hạt nano bán dẫn hợp chất cadmium chỉ dừng lại ở các thí nghiệm sinh học để tìm hiểu sự phân bố, các đặc tính của tế bào cũng như sự tương tác giữa tế bào mạnh khoẻ và ung thư. Độc tính và độ an toàn của Qdot vẫn chưa được kiểm nghiệm đầy đủ cho các ứng dụng y học trong cơ thể con người. Dù đã có màng ZnS bao bọc để tránh sự rò rỉ của cadmium, ZnS có thể bị tấn công bởi các hóa chất tiết ra từ tế bào trong môi trường có pH khác nhau. Vì sự an toàn là điều kiện tiên quyết trong việc trị liệu, các nhà khoa học quay lại với quá khứ tìm hiểu một kim loại đã dùng như dược liệu gần hai ngàn năm trước. Đó là kim loại vàng.

5.4 Hạt nano kim loại vàng

Vàng là một vật liệu cho nhiều ứng dụng quan trọng trong y học có lịch sử đã hàng ngàn năm. Huyền phù (suspension) vàng đã được sử dụng như dược liệu từ thời Trung cổ cho các bệnh liên quan đến tim, hoa liễu, kiết lỵ, động kinh. Ngày nay, người ta ít nói đến vàng như một dược liệu vì sự tiến bộ của dược hóa học hiện đại đã tổng hợp được nhiều phân tử thuốc thay thế vai trò của vàng. Đóng góp quan trọng của vàng vào y học và sinh học hiện nay vẫn tập trung ở dạng huyền phù nano nhưng thuộc về lĩnh vực phát quang và hấp thụ sóng điện từ. Hạt nano vàng là một thay thế tuyệt vời cho hạt nano phát quang của hợp chất cadmium vì vàng không có độc tính. Ngoài ra, cũng như hạt nano bán dẫn, bề mặt hạt nano vàng có thể kết hợp với phân tử thuốc, phân tử sinh học như DNA, các loại protein như enzyme, kháng thể cho nhiều ứng dụng y học khác nhau [8].

Hạt nano vàng phát huỳnh quang chứa 5, 8, 13, 23 và 31 nguyên tử được chế tạo với một đường kính chính xác ở cấp nanomét trong đó chùm 31 nguyên tử có đường kính lớn nhất khoảng 1 nm [9]. Tuy nhiên, khi hạt nano vàng có kích thước từ 10 đến vài trăm nanomét, sự phát huỳnh quang nhường chỗ cho sự hấp thụ và tán xạ ánh sáng. Hiện tượng đặc biệt này là do hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (surface plasmon resonance, SPR), chỉ xảy ra trong kim loại quý như vàng, bạc nhưng không thấy ở các kim loại thường như sắt, nhôm. Nó cũng tương tự như

khi ánh sáng mặt trời xuyên qua bầu khí quyển quả đất, ánh sáng xanh bị tán xạ bởi các phân tử nitrogen, oxygen trong không khí cho ta bầu trời xanh lơ. Vàng có màu vàng quen thuộc khi ở thể khối, nhưng khi ở cấp nanomét SPR gây ra sự hấp thụ sóng ở một bước sóng nhất định nào đó, tán xạ và hiển thị sóng ở các bước sóng còn lại (thí dụ, khi ánh sáng màu xanh bị hấp thụ thì ánh sáng đỏ sẽ hiển thị và ngược lại). Vì vậy, hạt nano vàng không là màu vàng nữa mà hiển thị màu xanh, xanh lục, đỏ, tím, tuỳ vào kích cỡ của hạt. Chi tiết đã này được trình bày trong Chương 4.

Đặc tính SPR đã gây ra sự chú ý đặc biệt đến các nhà vật liệu học và họ đã nhanh chóng thiết kế hạt nano vàng với nhiều độ lớn khác nhau để sự hấp thụ sóng có thể xảy ra trong một vùng rộng lớn dải rộng từ tia tử ngoại đến tia hồng ngoại. Trong các ứng dụng y học của hạt nano vàng, sự phát huỳnh quang gần như bị bỏ quên nhưng SPR được áp dụng rộng rãi và cho nhiều kết quả bất ngờ. Giáo sư El-Sayed và cộng sự đã tận dụng sự hấp thụ và tán xạ ánh sáng qua SPR của hạt nano vàng để quan sát và chẩn đoán các tế bào ung thư miệng [10]. Bề mặt hạt nano vàng (đường kính 35 nm) được kết hợp kháng thể có chức năng bám vào tế bào ung thư. Nhờ vậy, hạt nano có "ái lực" với tế bào ung thư 6 lần nhiều hơn với tế bào mạnh khoẻ bình thường. Dưới ánh sáng trắng, các tế bào ung thư được thắp sáng và quan sát bằng kính hiển vi quang học thông thường. Phải nói là sự tiện lợi và sử dụng các dụng cụ thí

nghiệm ít tốn kém là một ưu điểm của phương pháp này. Một ưu điểm nổi bật khác là dung dịch hạt nano có thể phun lên các mô tế bào và kết quả có thể nhìn thấy tức khắc. Hơn nữa, hạt nano vàng còn cho thấy sự khác biệt của bước sóng hấp thụ giữa tế bào ung thư và tế bào khoẻ mạnh. Kết quả quan trọng này giúp y sĩ phân biệt "vàng thau", tế bào tốt xấu trong việc trị liệu và phẫu thuật.

Trong SPR, sự hấp thụ ánh sáng của hạt nano càng tiến về hướng ánh sáng đỏ (bước sóng dài) khi hạt càng to (Bảng 1). Tận dụng sự liên hệ này, nhóm nghiên cứu tại Rice University (Mỹ) đã phủ vàng lên hạt nano silica (SiO_2) tạo ra một loại hạt lai nano có thể hấp thụ tia hồng ngoại [11]. Bước sóng hấp thụ được điều chỉnh với độ chính xác rất cao qua sự tương quan giữa độ lớn của hạt nano silica và độ dày của lớp phủ vàng để cho vật liệu lai này có thể hấp thụ một vùng rộng lớn của tia hồng ngoại có bước sóng từ 800 đến 2.200 nm.

Đây là một phương pháp chế tạo vật liệu lai nano đơn giản nhưng đầy tính sáng tạo. Ta không cần phải dùng 100% vàng gây tốn kém, mà sử dụng silica không mang độc tính làm chất độn, vừa có thể uyển chuyển điều chỉnh bước sóng hấp thụ qua hai biến số là đường kính silica và độ dày của vàng. Silica là một vật liệu vô cơ vô cùng phong phú, giá rẻ và là thành phần chính của cát và thủy tinh. Từ thập niên 60 của thế kỷ trước, hạt silica đã được chế tạo dễ dàng với kích thước từ 50 nm đến 2 μm (2.000 nm). Silica cũng được cơ quan "Food and Drug

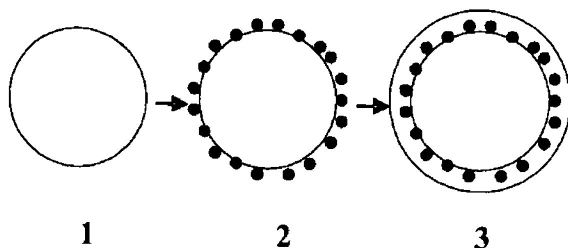
Administration" (FDA, Mỹ) đánh giá là vật liệu an toàn cho cơ thể. Phủ vàng lên hạt nano silica là một thí dụ trong nhiều phương pháp cải biến bề mặt hạt silica cho các áp dụng y học nano.

Trên phương diện y học, hạt lai nano vàng/silica giải quyết được những khó khăn của các vật liệu cổ điển trong việc tạo ảnh hồng ngoại và trị liệu nhiệt. Trong các liệu pháp y khoa, những vật liệu cảm ứng với tia hồng ngoại (tức là nhiệt) mang đến nhiều ưu điểm hơn tia tử ngoại hay laser mang năng lượng cao (Bảng 1). Đặc biệt, vùng cận hồng ngoại (bước sóng 800 - 1.100 nm) có khả năng xuyên qua mô nhưng ít gây tổn hại hơn tia tử ngoại hay ánh sáng thấy được. Chẳng hạn, phương pháp trị liệu ung thư bằng quang nhiệt (photothermal therapy) đòi hỏi sự tập trung nhiệt nhắm vào mô tế bào bệnh là một khái niệm phổ quát đã được nghiên cứu và áp dụng rộng rãi.

Tuy nhiên, khi khối u ung thư nằm trong vùng sâu trong cơ thể, việc áp đặt nguồn nhiệt gần mục tiêu là việc bất khả thi [12]. Người ta đã đưa vào cơ thể các phân tử hấp thụ nguồn hồng ngoại để phát nhiệt "tại chỗ" ở tế bào, nhưng chúng không có hiệu năng hấp thụ cao và sự phát nhiệt tan biến nhanh chóng. Sự xuất hiện của hạt lai nano vàng/silica làm cục diện thay đổi. Kết quả nghiên cứu của nhóm nghiên cứu tại Rice University (Mỹ) đã đưa đến sự hình thành hạt nano lai vàng/silica với đường kính lõi silica là 119 nm và độ dày lớp phủ vàng 12 nm [13]. Ở kích thước này, hạt hấp thụ rất mạnh tia cận hồng ngoại ở bước

sóng 800 nm. Hạt lai nano này được tiêm vào chuột vừa phát quang cho việc tạo ảnh mô tế bào, vừa phát nhiệt cho việc trị liệu ung thư.

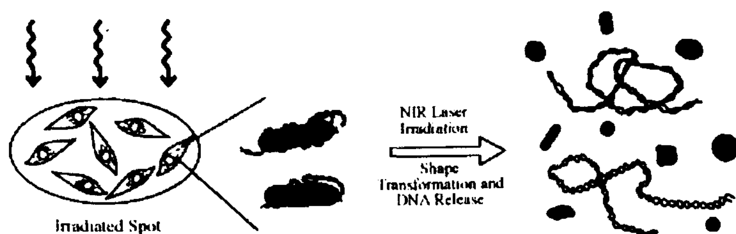
Tiến xa hơn nữa, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hyeon tại đại học Seoul (Seoul National University, Hàn Quốc) cải biến thêm bề mặt silica trong đó hạt nano siêu từ tính oxít sắt được kết hợp, sau đó phủ vàng tạo ra một bề mặt phức hợp, đa năng (Hình 5.8) [14]. Hạt nano silica có đường kính 100 nm, hạt oxít sắt 7 nm và bề dày lớp phủ vàng 15 nm. Bề mặt phức hợp này có hai tác dụng trên tế bào ung thư: lớp phủ vàng hấp thụ tia hồng ngoại cho việc trị liệu nhiệt và hạt nano oxít sắt có công dụng gia tăng độ tương phản cho phương pháp tạo ảnh cộng hưởng từ hạch MRI.



Hình 5.8: Bề mặt phức hợp của hạt nano silica, (1) hạt nano silica trần; (2) được kết hợp với hạt oxít sắt và (3) được phủ bởi lớp nano vàng.

Câu chuyện về nano vàng sẽ thiếu sót nếu không nói đến que nano (nanorod). SPR rất hiệu quả trên bề mặt của que nano vàng còn hơn cả hạt nano. Bước sóng hấp thụ rất nhạy cảm với đường kính và chiều dài que khiến cho que

nano vàng trở nên một vật liệu nano quan trọng trong nhiều ứng dụng [15]. Đặc điểm quan trọng của vật liệu nano kim loại là có độ nóng chảy tùy thuộc vào kích thước. Độ nóng chảy của kim loại không phải là một hằng số mà là một lượng khả biến, càng thấp khi kích thước càng nhỏ (Chương 4). Vàng khối có độ nóng chảy ở khoảng 1.064°C, nhưng sẽ giảm nhanh đến 200°C hoặc thấp hơn khi là hạt nano chỉ chứa vài nguyên tử vàng. Vì vậy, khi hấp thụ tia laser, que nano nóng chảy co lại thành dạng cầu [16]. Một nhóm nghiên cứu tại Đài Loan lần đầu tiên đã áp dụng sự biến hình này để tải phân tử DNA vào các tế bào [17]. DNA được kết hợp với que nano vàng và dưới sự kích hoạt của tia hồng ngoại, que biến hình thành hạt và trong quá trình này DNA được phóng thích vào tế bào chất (Hình 5.9).



Hình 5.9: Phân tử DNA được kết hợp với que nano vàng và cho vào tế bào. Khi được kích hoạt bởi tia hồng ngoại, que biến hình thành hạt và đồng thời phóng thích DNA [17].

Khám phá này cho một tiềm năng ứng dụng cực kỳ thú vị; ta chỉ cần dùng tia hồng ngoại để phóng thích nhân tố di truyền vào trong các tế bào bằng một vật tải không mang độc tính. Tuy nhiên, theo sự suy luận của người viết, để có một áp dụng thực tiễn que nano cần phải được thiết kế với đường kính cực nhỏ, nhỏ hơn 1 nm để giảm độ nóng chảy của que và gia tăng hiệu suất phóng thích. Khi độ nóng chảy quá cao (> 200°C), khả năng phá hủy do sự phát nhiệt từ que sẽ làm biến chất tế bào; que nano trở thành một vật tác hại đối với tế bào khoẻ mạnh hơn là một vật tải hữu dụng trong trường hợp này.

5.5 Độc tính nano

Trong cao trào nghiên cứu nano và những cái hấp dẫn kinh tế của các sản phẩm nano, người ta thường mang khuynh hướng chủ quan đưa đến sự lạc quan tếu mà quên đi bóng dáng "tử thần" nano lẩn quất đâu đó trong màn đêm dày đặc vẫn chưa được ánh sáng khoa học vén mở. Bản chất của các sản phẩm nano có thể gọi là bản chất của con dao hai lưỡi. Một mặt, ứng dụng của chúng bao trùm tất cả mọi ngành trong khoa học tự nhiên và lan rộng sang sinh y học; những ứng dụng của y học nano cho thấy những thành quả vượt bậc bất ngờ. Mặt khác, những nguy hiểm ẩn tàng của sản phẩm nano vẫn còn mù mờ và chưa được hiểu cặn kẽ. Mặc dù sự quan tâm về độc tính của các vật liệu nano được biểu hiện qua sự gia tăng số lượng các bài báo cáo nghiên cứu từ 50 bài năm 1999 đến 500 bài năm

2007, nhưng các vấn đề liên quan đến độc tính, sự di chuyển, sự phân hủy hay bất phân hủy của vật liệu nano trong cơ thể con người vẫn còn là một đề tài nghiên cứu ở giai đoạn phôi thai.

Ống than nano là một thí dụ điển hình. Ống than nano vỏ đơn (single-wall carbon nanotube, SWNT) đã được khảo sát cho thấy vật liệu này mang tác dụng như cây kim nano có thể xuyên thủng màng tế bào để tải thuốc và vaccin [7]. Tiềm năng này mở ra một cơ hội trong việc phát triển phương pháp trị liệu mới, kể cả việc trị liệu ung thư. Tuy nhiên, một bài báo gần đây công bố một kết quả quan trọng gây sốc trong cộng đồng nghiên cứu nano [18]. Tác giả bài báo tiến hành một thí nghiệm bằng cách cấy các loại ống than nano vào mô phổi của chuột. Kết quả cho thấy phân tử ống than nano vỏ đơn có tác dụng phát viêm (inflammation) giống như sợi asbestos (atbet, amian, thạch miên) [19]. Phát viêm biểu hiện triệu chứng đầu tiên đưa đến ung thư. May thay, các phân tử ống than nano thường kết tập trong dạng cụm như cụm tóc rối và khi ở dạng này ống than nano không có dấu hiệu tạo ra sự phát viêm.

Kim loại bạc là một thí dụ khác. Bạc đã dùng trong y dược từ 2.000 năm trước. Đã từ lâu người ta biết bạc ở dạng ion (Ag^+) mang độc tính, nhưng bạc vẫn được dùng trong các sản phẩm đại trà như thuốc sát khuẩn và rất hiệu nghiệm trong việc diệt nhiều loại khuẩn, ngay cả khuẩn có khả năng đề kháng thuốc trụ sinh. Từ năm 1977, các cơ quan bảo vệ môi trường (Environmental Protection

Agency, EPA) tại các nước tiên tiến trên thế giới đã liệt kê bạc vào danh sách kim loại gây ô nhiễm môi trường [20]. Sự đa dạng của các phương pháp tổng hợp hạt nano gần đây đã sản xuất rất nhiều sản phẩm chứa hạt nano bạc tiếp xúc trực tiếp với cơ thể con người khi sử dụng, từ chiếc vớ khử mùi chân hôi (!), màng lọc nước, đến dược phẩm. Thậm chí có công ty quảng cáo theo kiểu "lang băm" đề nghị mỗi ngày uống một muỗng dung dịch huyền phù bạc để "gìn giữ sức khoẻ", và uống bốn muỗng mỗi ngày để "tăng cường hệ thống miễn nhiễm" [20]. Hiện nay, chưa có một quy chế nào kiểm soát các sản phẩm này.

Hai thí dụ trên cho thấy hai mặt đối nghịch của vật liệu nano. Chúng có thể là một lương y với bàn tay hiền mẫu hay là tử thần đang lăm le lưỡi hái. Thật ra, không phải con người và môi trường mới gần đây phải trực diện với những rủi ro gây ra bởi những vật liệu cực nhỏ. Các loại hạt, bột với kích cỡ micromét đến nanomét là thành phần chính trong nhiều sản phẩm và gia dụng truyền thống như mỹ phẩm, kem chống nắng, mực viết, sơn, vỏ xe, vật liệu nha khoa v.v... Độc tính của hạt titannium dioxide (TiO_2) dùng làm phẩm màu trắng trong sơn hay hạt carbon được trộn với cao su làm vỏ xe đã được khảo sát từ nhiều thập niên trước và được kết luận là an toàn khi tiếp xúc ở một lượng nhất định nào đó. Sự phát triển của các phương pháp tổng hợp trong mười năm qua đã kích thích việc chế tạo các loại vật liệu nano từ hạt nano, que nano, sợi nano đơn giản đến những dạng phức tạp hơn như hạt,

que, sợi nano có cấu trúc thứ cấp trên bề mặt như gai, hạt phát quang, hạt siêu từ tính hoặc các nhóm biên hóa học, phân tử sinh học, như đã trình bày ở trên. Trước vô số vật liệu đa dạng này, các cơ sở kiến thức và dữ liệu về độc tính và những rủi ro nguy hiểm khi có sự tiếp xúc với cơ thể con người và môi sinh còn rất nhiều lỗ hổng để kiểm soát các sản phẩm nano xuất hiện quá nhanh và quá nhiều trên thương trường [21].

Trong lĩnh vực y học nano, vật liệu nano được tiếp xúc với các tế bào một cách có chủ ý để tận dụng đặc tính của nó cho việc trị liệu. Sự di động của hạt và tương tác với tế bào được theo dõi dưới cơ chế kiểm soát gắt gao. Ngược lại, trong quá trình chế tạo, sản xuất và sử dụng các sản phẩm nano, sự tiếp xúc có thể xảy ra một cách không chủ ý và không có sự kiểm soát thích nghi. Sự di động tràn lan trong môi trường, cơ thể con người, động vật, thực vật, đưa đến kết quả không lường trước được. Người ta vẫn chưa hiểu rõ lý hóa tính của hạt nano như kích thước, bề mặt, hoạt tính bề mặt, độ hoà tan có ảnh hưởng gì đến độc tính nano.

Một vật liệu y học nano lý tưởng phải mang đặc tính tương thích sinh học, nghĩa là khả năng thích ứng và không gây tác hại trong môi trường sinh học, và sự phân huỷ sinh học, nghĩa là khả năng tự phân huỷ sau khi hoàn thành nhiệm vụ. Nếu sự phân huỷ sinh học xảy ra trong cơ thể thì sẽ theo cơ chế và với tốc độ như thế nào, và sản phẩm phân hủy có mang độc tính hay không? Nếu có sự tương thích sinh học nhưng không phân huỷ thì vật liệu

nano cuối cùng sẽ kết tập ở đâu trong cơ thể con người? Đây là những câu hỏi hóc búa cơ bản, nhưng hiện nay chưa có lời giải đáp.

5.6 Ninja vượt "tường lửa"!

Hằng năm, cứ vào những ngày Đông tàn Xuân đến, cảnh vật xung quanh được tô điểm bởi hoa lá đủ mọi sắc màu. "*Mùa Xuân hoa lá vương đầy ngõ*". Nhưng đây cũng là thời điểm phấn hoa bay bảng lảng tràn ngập bầu trời. Mùa Xuân là mùa phục sinh của vạn vật sau những ngày Đông u ám. Con người đáng lý ra có thể hoà mình chung vui với đất trời, nhưng dị ứng với phấn hoa gây không ít khổ sở cho hơn 20 % người Úc, trong đó có cả người viết. Triệu chứng là hắt xì, chảy mũi, nghẹt mũi, ngứa mắt, ngứa mũi và đường hô hấp. Khi hạt phấn với kích thước micromét đi vào đường hô hấp, hệ thống miễn nhiễm sẽ phát hiện sự xâm nhập này làm tế bào tiết ra hoá chất gọi là histamine. Hoá chất này chính là thủ phạm của mọi thứ khổ sở của cái bệnh "thiên thời" dị ứng phấn hoa.

Hệ thống miễn nhiễm là một chức năng nhanh chóng phản ứng lại để loại trừ vật lạ, vi khuẩn, vi-rút xâm nhập vào cơ thể con người. Khi sinh vật chết, hệ thống miễn nhiễm ngừng hoạt động và chỉ trong vài giờ thân xác sẽ bị thối rữa vì bị vi khuẩn, vi-rút, ký sinh trùng tấn công. Đối với hạt nano, hệ thống miễn nhiễm trở nên vô hiệu. Vì kích thước quá nhỏ, hạt nano như một "ninja" có thể vượt qua bức tường phòng thủ của hệ thống tiến sâu vào nội tạng. Trên

mặt tích cực, đặc điểm này giúp hạt tải thuốc nano di động vượt "tường lửa", đánh lừa hệ thống miễn nhiễm tiến đến mục tiêu. Trên mặt tiêu cực, ta vẫn chưa hiểu rõ những gì sẽ xảy ra khi vật liệu nano với nhiều hình dạng và bề mặt khác nhau di chuyển tùy tiện, vô trật tự, tiếp cận với tế bào phổi, não và những cơ quan quan trọng của cơ thể.

Nghiêm trọng hơn, khả năng biến vật liệu này thành vũ khí sinh hóa học để tải chất độc đến tế bào là một nguy cơ không thể xem thường. Thay vì mang thuốc trị liệu, hạt nano có thể mang chất độc hoặc bề mặt được gắn với nhóm biên hay phân tử sinh học độc hại, như một "ninja" mang vũ khí sinh hóa học, chúng vượt hệ thống miễn nhiễm theo đường hô hấp vào phổi, rồi nhập vào hệ thống tuần hoàn và cuối cùng thênh thang đi vào não bộ huỷ hoại trung khu thần kinh. Vì hàm lượng độc chất rất nhỏ, có thể vũ khí nano không có tác dụng tức thời nhưng sự đa dạng của nó còn độc hại hơn cả vũ khí sinh hóa học cổ điển, và có tác dụng lâu dài trên môi sinh, động thực vật và con người. Kịch bản này có thể chỉ là một lo xa không cơ sở, nhưng không phải là chuyện khoa học viễn tưởng, vì ở tình trạng khủng bố toàn cầu hiện nay chúng ta cần có những đối sách phòng ngừa và một kiến thức dự bị trước khi quá trễ.

5.7 Hướng về tương lai

Theo thống kê, số người tử vong vì ung thư trên toàn thế giới lên đến 7 triệu người và có 11 triệu người được chẩn đoán mang bệnh ung thư hằng năm. Con số này vẫn còn

tiếp tục gia tăng nếu phương pháp trị liệu không được cải tiến. Dường như, thiên nhiên lúc nào cũng đặt con người trước những khó khăn, đưa ra những bài toán nan giải để thách thức trí tuệ loài người. Có một điều thú vị là những thách thức của thiên nhiên không nằm ngoài những quy luật vật lý và vấn đề của con người là làm sao khám phá những quy luật đó để quán triệt và hóa giải những khó khăn. Nói khác hơn, thiên nhiên và con người đấu trí qua một ván cờ mà luật chơi là các quy luật vật lý. Nếu vách huyết quản ở khối u ung thư không có kẽ hở, nếu nhiệt độ của khối u không cao hơn và pH không khác hơn, và nếu không có sự khác biệt sinh học giữa tế bào ung thư và tế bào bình thường, hạt tải thuốc nano sẽ không hiện hữu.

Gần 20 năm qua, để khai thác triệt để sự khác biệt ở mức tế bào cho việc trị liệu ung thư, vật liệu học và hóa học đã gây dựng nên những phương pháp cực kỳ tinh vi hình thành những hạt nano với nhiều cấu trúc thứ cấp bề mặt vô cùng phong phú [22]. Sự đa dạng hóa này đã biến hạt nano trần trụi đơn giản thành một hệ thống phức hợp đa năng và các dược liệu nano trị ung thư cũng được triển khai (Bảng 2). Chúng là những hệ thống "thông minh" tí hon vừa biết phát quang, cảm ứng, vừa biết lựa chọn, tải thuốc và nhả thuốc đúng mục tiêu. Trong 20 năm kế tiếp, một trong những vấn đề lớn trong vật lý thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học là việc nghiên cứu và triển khai các vật liệu nano có khả năng phát quang, hấp thụ sóng điện từ và vật liệu nano siêu từ tính cho việc tạo ảnh tế bào và phân tử. Trong một tương lai gần, với sự đầu

tư sáng suốt và có trách nhiệm của chính phủ tại các nước tiên tiến trong việc nghiên cứu độc tính nano, bóng dáng tử thần của vật liệu nano sẽ dần dần sáng tỏ.

Bảng 2: Các dược liệu nano trị ung thư [23]

Loại hạt nano	**Giai đoạn phát triển**	**Tên thuốc**
Lipsome	Được FDA* chấp nhận	DaunoXome, Doxil
Albumin	Được FDA* chấp nhận	Abraxane
Mixen polymer	Thử nghiệm lâm sàng	-
Liên hợp polymer/thuốc	Thử nghiệm lâm sàng	-
Liposome định hướng**	Thử nghiệm lâm sàng	-
Hạt polymer định hướng**	Thử nghiệm lâm sàng	-
Ống than nano, hạt silica, hạt nano vàng	Thử nghiệm lâm sàng	-

** FDA: Food and Drug Administration. Cơ quan thẩm định thực phẩm và dược liệu của chính phủ Mỹ.*

*** Có chức năng tìm tế bào ung thư.*

Hạt tải thuốc phát quang nano đang làm một cuộc cách mạng trong các ứng dụng sinh y học, nhưng chúng vẫn chưa là một hệ thống hoàn chỉnh. Ngoài liposome chứa thuốc kháng ung thư đã trở thành dược phẩm được công nhận, các loại hạt tải thuốc nano phần lớn vẫn còn ở giai đoạn nghiên cứu, chưa được phổ biến thành dược phẩm vì các vấn đề liên quan đến độc tính, sự phân hủy và tương thích (Bảng 2).

Thiên nhiên cho ta nhiều thử thách, nhưng thiên nhiên cũng là một đối tượng để con người mô phỏng. "*Không có gì mới dưới vòm trời này, chỉ có những điều cũ mà chúng ta không biết*". Một ngày nào đó không xa, ta sẽ biết nhiều hơn, chinh phục mọi thử thách và thành công hơn trong việc mô phỏng. Hy vọng rằng lúc đó hạt nano đa năng sẽ hành xử giống như bạch huyết cầu biết ùa đến vết thương, bao vây và tiêu diệt vi khuẩn xâm lăng, rồi tự động rút lui khi hoàn thành nhiệm vụ hay âm thầm hy sinh vì "đại nghĩa"! Có khả thi không? Với sự thông minh và tính sáng tạo liên tục của con người, tại sao không?

Tài liệu tham khảo và ghi chú

1. *Nano: The magazine for small science*, 5 (Jan 2008) 11.
2. Y. Li, W. Du, G. Sun and K. L. Wolley, *Macromolecules*, 41 (2008) 6605.
3. "*Nano tekunoroji no subete*" (tiếng Nhật, "Tất cả những gì về công nghệ nano") (Kawai Tomoji Ed.), Kogyo Chosa Kai, Tokyo, 2001.

4. www.invitrogen.com

5. K. C. Weng, C. O. Noble, B. Papahadjopoulos-Sternberg, F. F. Chen, D. C. Drummond, D. B. Kirpotin, D. Wang, Y. K. Horn, B. Hann and J. W. Park, *Nano Lett.*, **8** (2008) 2851.

6. Y. Gao, D. Shi, H. Cho, Z. Dong, A. Kulkarni, G. M. Pauletti, W. Wang, J. Lian, W. Liu, L. Ren, Q. Zhang, G. Liu, C. Huth, L. Wang and R. C. Ewing, *Adv. Func. Mater.*, **18** (2008) 2489.

7. L. Lacerda, S. Raffa, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, *Nano Today*, 2(6) (Dec. 2007) 38.

8. M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 93.

9. J. Zheng, C. Zhang and R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 077402-1.

10. I. H. El-Sayed, X. Huang and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **5** (2005) 829.

11. S. J. Odenburg, J. B. Jackson, S. L. Westcott and N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 2897.

12. S. J. Son, X. Bai, S. B. Lee, *Drug Discovery Today*, **12** (2007) 627.

13. A. M. Gobin, M. H. Lee, N. J. Halas, W. D. James, R. A. Drezek and J. L. West, *Nano Lett.*, **7** (2007) 1929

14. J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, Y. Jang, S.-W. Kim, K. An, J. H. Yu and T. Hyeon, *Agnew. Chem.*, **118** (2006), 4907. *Agnew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 4789.

15. S. Eutis and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006) 209.

16. S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai and C. R. C. Wang, *Langmuir*, **15** (1999) 701.

17. C.-C. Chen, Y.-P. Lin, C.-W. Wang, H.-C. Tzeng, C.-H. Wu, Y.-C. Chen, C.-P. Chen, L.-C. Chen and Y.-C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 3709.

18. *Electronics News*, June 2008, 4.

19. Asbestos đã từng là một vật liệu xây dựng phổ biến dùng làm mái nhà, vách tường, vật cách nhiệt. Sợi và bụi asbestos đi vào phổi gây ra ung thư. Các cựu công nhân của công ty James Hardy (Úc) làm trong nhà máy sản xuất asbestos vài thập niên trước mắc bệnh ung thư phổi, hiện vẫn còn trong quá trình cáo kiện công ty này đòi bồi thường thỏa đáng. Hiện nay, asbestos đã bị cấm sản xuất và sử dụng tại Úc và nhiều nước trên thế giới.

20. S. N. Luoma, "*Silver nanotechnologies and the Environment*", September 2008 (Google search).

21. http://www.nanotechproject.org/inventories/

22. Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner and T. Hyeon, *Adv. Func. Mater.*, **18** (2008) 1.

23. J. R. Heath, M. E. Davis and L. Hood, *Scientific American*, February 2009, 44.

Chương 6

MÔ PHỎNG SINH HỌC: BIẾN PHÂN TỬ THÀNH ĐỘNG CƠ

"Logic đưa ta đi từ A đến B.
Sự tưởng tượng đưa ta đến khắp cả mọi nơi."

Albert Einstein

6.1 Một giấc mơ hoang tưởng?

Phân tử, như thầy cô đã từng dạy từ thời trung học, là phần nhỏ nhất của vật chất. Trong nước ta có phân tử nước, trong không khí ta có phân tử oxygen và nitrogen. Động cơ, theo kinh nghiệm hằng ngày, như ta biết đó là đầu máy xe hơi, tàu thủy, máy bay, máy bơm, máy phát điện v.v... Khi phân tử và động cơ được đóng khung trong hướng suy nghĩ này thì chúng ở hai thế giới riêng biệt. Ngoài sự lớn nhỏ cực kỳ khác nhau, nhìn một cách phiến diện, cả hai dường như không có một giao điểm nào. Tuy nhiên, khi ta định nghĩa động cơ là một công cụ có khả năng chuyển hoán năng lượng để biến thành một chuyển động, như đầu máy hơi nước biến nhiệt thành cơ năng, máy nổ biến hóa năng (nhiên liệu) thành cơ năng, hay máy phát điện biến

hóa năng thành cơ năng (trục máy quay) rồi thành điện năng, thì phân tử cũng có thể là động cơ, nếu ta kích hoạt phân tử bằng năng lượng để làm nó chuyển động. Ta sẽ có một động cơ phân tử ở cấp nanomét nhỏ hơn những cỗ máy bình thường hàng tỷ lần. Thực hiện được điều này hoàn toàn nằm trong khả năng của con người và đương nhiên không phải là một giấc mơ hoang tưởng. Nhưng chúng ta phải dựa theo mô hình nào, phương pháp nào để có thể chế tạo ra động cơ ở mức nhỏ nhất của vật chất với khả năng hoàn thành một công việc do con người định đoạt như các bộ máy vĩ mô hàng trăm năm nay đã giúp ta di động trên mặt đất, mặt nước, trên không, hay thay ta di chuyển hàng hóa, khuân vác vật nặng. Trước khi có câu trả lời ta hãy nhìn lại "lịch sử" của động cơ phân tử.

Động cơ phân tử hay động cơ nano là một đề tài rất cũ, cũ như trái đất, nhưng cũng là một đề tài rất mới, rất hiện đại và thời thượng trong khoa học. Rất cũ là vì những động cơ phân tử đã hiện hữu trong các đơn bào, đa bào duy trì sự sống hơn 4 tỷ năm trên quả địa cầu. Tiếp theo đó, sự tiến hoá kéo dài vài trăm triệu năm của các loài sinh vật, kể cả loài người, đã hoàn chỉnh các động cơ phân tử sinh học đến mức độ ưu việt nếu không muốn nói là lý tưởng. Rất mới là vì sự phát triển của nhiều nền công nghiệp, nhất là công nghiệp điện tử, từ lâu đã đòi hỏi một định hướng chiến lược là vừa thu nhỏ vừa gia tăng hiệu suất và chất lượng. Nhưng con người có thể thu nhỏ đến mức độ nào? Độ nhỏ tận cùng của vật chất là phân tử và đây cũng là mức nhắm cuối cùng của việc thu nhỏ.

Nền công nghệ nano xuất hiện trong bối cảnh chiến lược này và đã đề xuất một phương pháp luận mới cho việc thu nhỏ các linh kiện điện tử và cơ khí dựa trên các mô hình sinh học. Cũng không cần tìm đâu cho xa, cấu tạo sinh học của muôn loài, trong ta, xung quanh ta, là một mô hình lý tưởng mà tạo hóa đã dày công tạo ra, và cũng là nguồn cảm hứng sinh học (bio-inspiration) của các nhà khoa học cho việc sáng tạo ra động cơ phân tử nano.

Bài viết này trình bày những thành quả nghiên cứu và tiềm năng ứng dụng của động cơ phân tử nhân tạo xuất phát từ những hợp chất hóa học dựa trên các mô hình sinh học.

6.2 Động cơ thu nhỏ

Nhớ khi còn bé đọc quyển đồng thoại "Guy-li-ve phiêu lưu ký" đến đoạn Guy-li-ve bị đắm thuyền lạc vào tiểu quốc của những người tí hon, người viết mường tượng đến một chốn thần tiên nào đó nơi người tí hon sống như loài kiến với đường sá, nhà ở, vật dụng đều được thu nhỏ. Trí óc trẻ thơ thường nghĩ với một logic tự nhiên; người nhỏ thì làm ra những vật nhỏ, ở trong một căn nhà nhỏ với đồ đạc nhỏ. Nó còn nhỏ hơn đôi đũa được làm từ cái que hay từng cái chén từ hạt dẻ bổ ra, những khúc "bánh mì" làm từ lục bình dưới sông, để bên cạnh bộ tủ chén trong một căn bếp nhỏ làm bằng giấy xếp lại rất dễ thương của bọn con gái hàng xóm chơi trò nhà chòi mà người viết chỉ được phép loanh quanh ngắm nhìn chứ

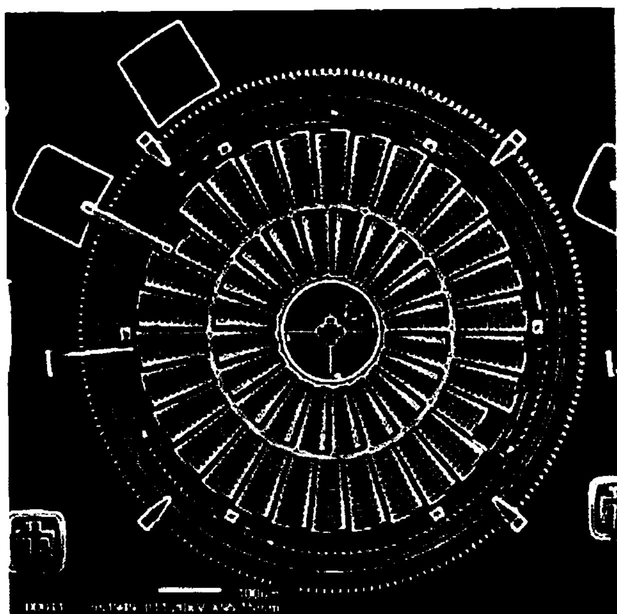
không được tham gia! Lớn hơn một chút, người viết mải mê nhìn bác sửa đồng hồ trước nhà với sự thán phục khi bác nheo lại một con mắt, con mắt kia thì "ngoạm" lấy một kính lúp nhìn vào động cơ đồng hồ, tay dùng cây vít, cây nhíp nhỏ lấy ra từng bộ phận tí hon nào là lò xo, bánh cóc (ratchet), bánh răng (gear), trục quay, con ốc, bỏ vào cái đĩa nhỏ lắc lắc rửa tất cả bằng xăng. Hỏi tại sao đồng hồ chạy, bác vừa trả lời vừa dùng cây nhíp giơ cao cái lò xo thật mỏng và nhỏ, từ tốn giải thích; khi lên dây cái lò xo co lại, rồi nó từ từ dãn ra làm quay cái trục, rồi cái bánh xe, rồi cây kim đồng hồ v.v... Tuy không hiểu hết, nhưng cái bé tí của chiếc đồng hồ đã kích thích sự tò mò của người viết một thời gian dài tuổi thơ.

Tiến hóa của nền văn minh cận đại nhân loại gắn liền với sự phát triển của động cơ (motor) và máy móc (machine). Sự phát minh động cơ hơi nước của Watt đã mở đầu cuộc cách mạng công nghiệp cuối thế kỷ 18, tạo một bước ngoặc lớn trong lịch sử nhân loại và đã làm thay đổi toàn diện đời sống kinh tế và xã hội của con người. Ngày nay, song song với việc chế tạo những cỗ máy nhẹ hơn với hiệu năng to hơn như ta thấy ở động cơ xe hơi, đầu máy xe lửa siêu tốc, động cơ máy bay phản lực, hay phức tạp hơn nữa động cơ của phi thuyền vũ trụ, các nhà khoa học cũng nghiên cứu sự thu nhỏ của động cơ và những dụng cụ (devices) theo phương pháp "từ trên xuống" (một vật to được gia công làm nhỏ hơn, rồi cứ tiếp tục làm nhỏ hơn nữa) (Chương 1). Transistor là một thí dụ. Từ khi phát minh (1947), bằng phương pháp "từ trên xuống" transistor được



thu nhỏ hàng chục triệu lần từ cm đến nanomét. Hiện nay, 2.000 transistor có thể được xếp trong một khoảng không gian dày bằng sợi tóc. Kinh nghiệm thường ngày cho thấy sự thu nhỏ của transistor càng làm cho những dụng cụ điện tử, điện thoại di động, máy vi tính càng mỏng, nhỏ gọn, hiệu năng càng gia tăng. Tuy nhiên, sự thu nhỏ transistor theo phương pháp "từ trên xuống" sẽ dừng đến một giới hạn không thể vượt qua, một phần vì cơ tính và lý tính của vật liệu không cho phép và một phần vì phương pháp chế tạo không thể điều khiển chính xác ở mức độ thấp hơn micromét (phần ngàn milimét).

Việc thu nhỏ bộ phận cơ khí đã hiện hữu trước các dụng cụ điện tử nhiều thế kỷ nhưng ít được quan tâm. Ngay từ thế kỷ 13, những người thợ làm đồng hồ đã thực hành phương pháp thu nhỏ "từ trên xuống" từ chiếc đồng hồ quả lắc đến chiếc đồng hồ đeo tay với những linh kiện được chế tạo ở độ lớn từ cm đến mm. Trong hai thập niên vừa qua, những nghiên cứu thu nhỏ các bộ phận cơ khí vẫn được âm thầm thực hiện trong những viện nghiên cứu và đại học trên toàn thế giới. Thành quả của những nghiên cứu này đã đưa đến việc chế tạo một dụng cụ cực nhỏ với những linh kiện cấp micromét gọi là MEMS, chữ tắt của "Micro electro-mechanical systems", tạm dịch là "hệ thống điện cơ vi mô" (Hình 6.1).



Hình 6.1: MEMS có một cấu trúc thu nhỏ của những bộ phận điện tử và cơ. Đây là bánh cóc dẫn động quay một chiều (unidirectional ratcheting actuator). Chiều dài gạch trắng trong hình là 100 µm; đường kính toàn bộ của bánh cóc là 1 mm (Nguồn: http://mems.sandia.gov).

Những vật dụng của người tí hon trong "Guy-li-ve phiêu lưu ký" hay hình ảnh của Tôn Ngộ Không thu nhỏ đi vào mũi miệng của kẻ ác để thăm dò, nghe ngóng không còn là chuyện thần thoại để trẻ thơ thả hồn vào một thế giới thần tiên. Ngày nay, đó là những hiện thực. MEMS có những ứng dụng quan trọng trong công nghiệp cũng như trong y học và trở thành những sản phẩm được

bán ra trên thương trường với tổng ngạch vài tỷ đô-la mỗi năm. Vật liệu vô cơ (silicon), hữu cơ (polymer) hay kim loại (vàng, bạc, nhôm) là những nguyên liệu chính dùng để chế tạo các bộ phận MEMS ở kích cỡ micromét bằng phương pháp khắc mòn laser (laser ablation), khắc mòn hóa (chemical etching) hay litô quang (photolithography). Người viết cũng đã có kinh nghiệm khắc mòn laser phim polymer dẫn điện làm các ngón tay micromét có những chi tiết ở độ lớn 10 - 20 μm. MEMS cảm ứng với nguồn kích hoạt bên ngoài (quang, nhiệt, cơ hay điện) cho tác dụng dẫn động như một động cơ. Đây là động cơ micromét.

Một trong những ứng dụng y học là MEMS được gắn vào đèn nội soi để quan sát các cơ quan trong cơ thể, hay các bộ cảm ứng y học giá rẻ dùng một lần để giúp y sĩ chẩn bệnh chính xác và trị bệnh hiệu quả. Đặc biệt hệ thống "lab-on-a-chip" gồm các bộ phận MEMS, mạng vi lưu (microfluid network) với kích thước vài mm đến cm có khả năng phân tích các thí nghiệm sinh học, tương đương với chức năng của nhiều phòng thí nghiệm hợp lại. Trong công nghiệp xe hơi, bộ dẫn động (actuator) MEMS kích hoạt làm bao không khí (airbag) bung ra để chặn người lái xe không bị đập vào tay lái khi gặp tai nạn. Đầu phun mực của máy in văn phòng (printer) được trang bị MEMS để điều chỉnh lượng mực ở mức chính xác nano lít (10^{-9} lít). Trong vật lý, MEMS được gắn vào đầu dò kính hiển vi để quan sát nguyên tử hay đặt vào thiết bị vi mô làm nguội nhiệt phát từ các vi mạch. Tiếc thay, cùng chung số

phận với transistor, sự thu nhỏ các bộ phận cơ khí "từ trên xuống" cũng gặp một bất lực tương tự. Hiện tại ta có MEMS nhưng có phương pháp nào thu nhỏ hơn, vài ngàn lần nhỏ hơn nữa, cho con người một khả năng chế tạo hệ thống điện cơ nano (nano electro-mechanical system, NEMS) hay động cơ nano thay thế MEMS hiện có? Vâng, phương pháp "từ dưới lên" của nền công nghệ nano cho ta một câu trả lời khẳng định.

Trong bài nói chuyện nổi tiếng "*Có rất nhiều chỗ trống ở miệt dưới*" năm 1959 [1], Feynman cũng bị thu hút bởi những động cơ cực nhỏ. Ông bảo rằng, thật là một điều thích thú nếu ta có thể chế tạo được những máy móc cực nhỏ với những thành phần cấu tạo có thể di động và điều khiển theo ý muốn. Gần một phần tư thế kỷ sau, vào năm 1983, Feynman vẫn mơ ước chế tạo những chiếc máy tí hon, mặc dù ông vẫn hoài nghi sự hữu dụng của những dụng cụ cực nhỏ này. Tiếc rằng, khi Feynman qua đời thì những ứng dụng thực tiễn của MEMS mới bắt đầu xuất hiện.

Trong suy nghĩ của mình, Feynman đã phác thảo một ý tưởng làm một công cụ lớn, rồi từ công cụ này làm công cụ nhỏ hơn, nhỏ hơn nữa. Cứ như thế tiếp tục, vừa phục chế (replication) vừa thu nhỏ ta sẽ có một công cụ hay động cơ cực nhỏ. Hai mươi năm sau, Drexler [2] đề xuất một ý tưởng tương tự; ông mường tượng ra một "địa đàng", trong đó có những con robot nano làm công việc chồng chập các nguyên tử theo kiểu lắp ráp các mảnh Lego, tạo

ra mọi vật biết sinh sôi nảy nở tự phục chế ra chính bản thân mình. Ý tưởng của Feynman cũng như của Drexler rất hấp dẫn, nhưng khó thực hiện và gần như là không tưởng. Trước hết, ta không có một máy móc nào để tạo được con robot nano. Dù có thể tạo ra robot nano hay công cụ cực nhỏ của Feynman, những "ngón tay" của robot phải làm từ các nguyên tử, và như vậy những ngón tay quá to phì để nắm bắt và di chuyển các nguyên tử, phân tử có độ lớn tương đương. Ngoài ra, ở cấp vi mô (micromét, nanomét) lực van der Waals, lực tĩnh điện, lực mao quản sẽ khống chế mọi thao tác, làm cho các "ngón tay" như bị dính keo và chuyển động nhiệt Brown [3] làm robot dao động liên tục. Một trở ngại khác là làm sao tạo ra một mặt "giao lưu" (interface) để con người truyền mệnh lệnh điều khiển con robot nano. Phải nói rằng ý tưởng của Feynman hay Drexler chỉ thuần túy dựa trên tư duy của một nhà vật lý học hay kỹ sư điện cơ. Đây là một cơ chế "khô" (gọt, giũa, đục, đẽo, mài, khắc...) tạo dụng cụ, máy móc từ vật liệu rắn. Một cơ chế vẫn còn phảng phất ảnh hưởng phương pháp "từ trên xuống" của công nghiệp bán dẫn transistor.

Tuy nhiên, việc nắm bắt, di chuyển và chồng chập nguyên tử không phải là việc bất khả thi. Đầu dò của kính hiển vi quét đường hầm (scanning tunnelling microscope) có thể di chuyển, mặc dù rất chậm, nguyên tử ở điều kiện thí nghiệm trong chân không và gần nhiệt độ tuyệt đối để tránh sự dao động nhiệt và sự va chạm với phân tử oxygen và nitrogen trong không khí. Nhưng đây

không phải là một phương tiện hiệu quả để chồng chập nguyên tử tạo ra phân tử và hợp chất. Ngoài ra, không phải nguyên tử nào cũng có thể nối kết, chồng chập vào nhau. Trên lĩnh vực này, ta phải dựa vào trí tuệ của các nhà hóa học.

Nhà vật lý hạch nhân nổi tiếng ở đầu thế kỷ 20, Ernest Rutherford, có lần phát biểu: "*Tất cả mọi khoa học là vật lý hay chỉ là sưu tầm tem bưu điện*" (all science is either physics or stamp collecting). Câu nói phản ánh một thái độ đượm màu sắc kiêu ngạo của một số nhà vật lý đương thời đối với những lĩnh vực khác và cũng đã gây phản cảm không ít đến các đồng nghiệp nghiên cứu sinh học hay hóa học. Cho mãi đến thập niên 50 của thế kỷ trước, thái độ của các nhà vật lý đối với nghiên cứu sinh học vẫn là "*Các anh (các nhà sinh học) có biết tại sao các anh tiến bộ quá chậm không?*" "*Các anh phải dùng nhiều toán hơn chứ, như chúng tôi vẫn thường làm đấy!*"[1]. Tuy nhiên, cũng đã có những nhà nghiên cứu vật lý sớm ý thức về tầm quan trọng của sinh học, ngưỡng mộ những cơ chế trong cơ thể con người, đặt những câu hỏi tại sao có "sự sống" từ những nguyên tố vô tri như oxygen, nitrogen, calcium, phosphorous. Sau khi đưa ra phương trình sóng nổi tiếng tiên đoán sự tồn tại các vi hạt của thế giới nguyên tử, sinh học đã hấp dẫn Schrödinger và ông đã mang kiến thức vật lý của mình để lý giải các hiện tượng sinh học mà khi chỉ nhìn sơ bộ người ta có thể lầm tưởng như đi ngược lại các quy luật vật lý. Sự khám phá cấu trúc xoắn kép phân tử DNA của hai nhà vật lý Watson và Crick (giải Nobel Y học, 1962) dựa trên kết quả của Rosalind Franklin là một

bước ngoặt lớn trong nghiên cứu sinh học. Những dự kiến thiên tài của Feynman trong bài nói chuyện năm 1959 [1] cũng đã liên quan rất nhiều về các mô hình và chức năng của phân tử sinh học.

Thật ra, sinh học cần đến một kính hiển vi cực mạnh để quan sát cấu trúc hơn là cần toán. Khi kính hiển vi điện tử có sức phóng đại vài trăm ngàn lần ra đời (nhờ vào công lao của các nhà vật lý ứng dụng), ngành sinh học hoàn toàn đổi dạng. Nó đã thoát xác từ việc "sưu tầm tem" mà Rutherford có ý khinh thường, mang tính mô tả chung chung, quan sát thói quen của động vật hay các cấu tạo thực vật hoa lá cành, đến môn "sinh học phân tử" đi sâu vào cấu trúc phân tử để tìm hiểu những cơ chế sinh học. Sinh học ngày nay đã lần lượt giải mã ra những điều bí ẩn mà thiên nhiên đã tạo ra. Sự kỳ diệu của vô số sản phẩm thiên nhiên từ cái cực lớn đến cái cực nhỏ, kể cả cơ thể con người, đã làm ngỡ ngàng biết bao trí tuệ khoa học và khiến ta không khỏi cúi đầu thán phục trước những kỳ công của tạo hóa.

6.3 Động cơ phân tử sinh học

Mô phỏng từ thiên nhiên là thói quen ngàn đời của loài người. Con người đã từng mơ ước muốn bay cao như chim, bơi lặn như kình ngư, chạy nhanh như hổ báo. Những điều này đã thúc giục con người làm nên những cỗ máy tuyệt vời, biến giấc mơ thành hiện thực. Bước vào thế kỷ 21, chưa thỏa mãn với cái phiến diện bề ngoài, con người tiếp tục tìm kiếm nguồn sáng tạo từ Mẹ thiên

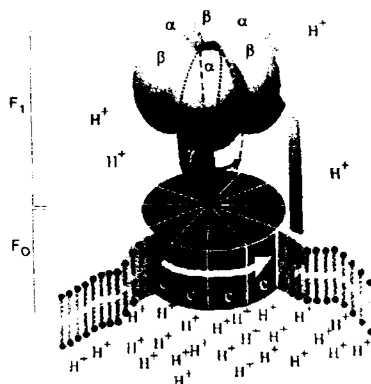
nhiên để mô phỏng những cấu trúc sinh học ở mức phân tử. Phân tử sinh học như protein với những chức năng khác nhau là cái mốc cơ bản hấp dẫn không ít đến sự chú ý của các nhà vật lý, vật liệu học và hóa học trong việc mô phỏng các sản phẩm tạo hóa.

Thiên nhiên đã đi trước con người hàng tỷ năm trong việc tạo ra muôn loài với những bộ phận lớn và nhỏ đến cấp phân tử, được hoàn chỉnh theo thời gian qua sự tiến hóa. Con người cũng đã lập ra những kỳ tích, chế tạo những bộ máy phản lực phóng con người vào không gian, những đầu máy xe lửa có khả năng kéo một đoàn tàu chạy hơn 500 km/h, những chiếc máy tính với khả năng ghi nhớ, lưu giữ dữ liệu, các dụng cụ điện tử, quang điện tử làm cuộc sống đời thường càng thêm thoải mái. Nhưng trên mức độ phức tạp và tinh vi, con người vẫn chưa vượt qua được những bộ máy thiên nhiên có một thiết kế không thừa không thiếu với chức năng đa dạng và hiệu suất tối ưu.

Ta thử quan sát một tế bào trong cơ thể. Tế bào là một đơn vị căn bản sinh học và cũng là một công trường tổng hợp được trang bị bằng nhiều động cơ phân tử, thực hiện những công việc đặc thù để duy trì sự sống như chuyển hóa (metabolism), phục chế các mã di truyền, chế tạo protein với các chức năng khác nhau, nhận các vật liệu bổ dưỡng từ bên ngoài biến chúng thành những nhiên liệu cần thiết cho cơ thể. Protein là một loại siêu phân tử (supramolecule) trong các loài động vật có vú. Sự sống được duy trì bởi protein. Chẳng hạn, enzyme là protein có

chức năng xúc tác cho các phản ứng sinh học của mọi quá trình chuyển hóa trong tế bào. Protein có chức năng hấp thụ khí như hemoglobin trong hồng huyết cầu mang oxygen từ phổi nuôi sống các tế bào. Những protein kháng thể của hệ thống miễn nhiễm có chức năng bảo vệ chống nhiễm khuẩn và những vật lạ xâm nhập cơ thể. Ngoài ra, collagen và elastin là những protein ở da, xương có chức năng cấu trúc. Động cơ protein như actin-myosin có chức năng co dãn trong cử động cơ bắp, hay kinesin có tác dụng như chiếc xe tải vận chuyển hàng hoá. Thậm chí có loại protein tự phát quang trong các loài sứa biển [4]. Hóa ra, thiên nhiên không những cho ta sự sống lại còn cho ta những mô hình phân tử rất hoàn chỉnh của một động cơ từ việc di chuyển (như xe hơi), khuân vác (xe tải), phát quang (nhà máy điện) đến việc sản xuất/xúc tác (công trường).

Một trong những "cỗ máy" phân tử trong tế bào gây nhiều chú ý đến các nhà nghiên cứu động cơ phân tử là adenosine triphosphate (ATP) synthase (synthase: enzyme tổng hợp, viết tắt ATPase) (Hình 6.2). Về mặt hóa học, đây là một protein có chức năng xúc tác sản xuất hợp chất ATP. Về mặt cơ khí, ATPase là một động cơ nano quay tròn. Hợp chất ATP là những "cục pin" chứa năng lượng để dùng cho những hoạt động của cơ thể. Những chất bổ dưỡng ta nhận từ thức ăn sẽ biến thành năng lượng và năng lượng này sẽ được tích tụ trong phân tử ATP. Nhờ tính chất xúc tác của ATPase, lượng sản xuất những "cục pin" ATP gia tăng hàng tỷ lần.

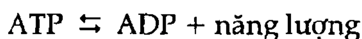


Hình 6.2: Động cơ phân tử sinh học APTase

ATPase có kích thước 20 -100 nm và gồm hai phần: Fo và F1. Fo có hình giống bánh xe nước, là bộ phận quay gắn vào màng ti thể (mitochondrion) trong tế bào [5] và F1 có hình cây nấm. Trong quá trình tổng hợp ATP, Fo quay tròn với tần số 100 Hz (100 vòng/giây) do sự khác biệt giữa nồng độ của ion H^+ bên trong và bên ngoài màng ti thể. Fo thu hút H^+ và nguồn năng lượng từ thức ăn được đưa qua F1 để kết hợp với adenosine diphosphate (ADP) để tạo ra những "cục pin" ATP. "Pin" ATP cho một năng lượng 15 MJ (Mega Joule)/kg, 30 lần nhiều hơn pin ion lithium cùng trọng lượng thường được dùng trong laptop, điện thoại di động [6].

Tổng hợp ATP là một quá trình rất quan trọng trong cơ chế dinh dưỡng của sinh vật. ATPase sản xuất 50 kg ATP mỗi ngày để cơ thể tiêu thụ. Cơ thể cần năng lượng cho sự

co dãn bắp thịt trong việc đi đứng, chạy nhảy, khuân vác và tổng hợp các phân tử sinh học như các loại acid nucleic, protein để duy trì sự sống. Trong những hoạt động này, ATP phóng thích năng lượng và biến thành ADP.



$$\text{ATP} \leftrightarrows \text{ADP} + \text{năng lượng}$$

Như ta thấy trong Hình 6.2, cấu trúc của ATPase là một hệ thống vô cùng phức tạp và cho ta một mô hình thật hoàn chỉnh của một động cơ quay. Trong khi ý tưởng thu nhỏ của Feynman và Drexler bị giới hạn của các quy luật vật lý, dựa trên sự mô phỏng sinh học, hóa học cho ta một giải pháp chế tạo động cơ phân tử triệt để và toàn diện. Các hợp chất được tổng hợp từ các phản ứng hóa học với những chức năng định sẵn và là những bộ phận lý tưởng có thể lắp ráp tạo nên một động cơ phân tử theo đúng tinh thần của phương pháp "từ dưới lên". Chúng ta hãy xem các nhà hóa học đã tổng hợp các động cơ phân tử nano như thế nào.

6.4 Hóa học siêu phân tử (Supramolecular chemistry)

Như một nhà ảo thuật, với hơn 100 nguyên tố hóa học và gần 200 năm qua các nhà hóa học đã "bốc" từ cái nón "thần bí" của mình hàng trăm triệu hợp chất với những đặc tính khác nhau và vô số cấu trúc phân tử. Không ai hiểu rõ đặc tính từng nguyên tố hóa học và cách kết hợp giữa các nguyên tố như các nhà hóa học. Với những phương pháp



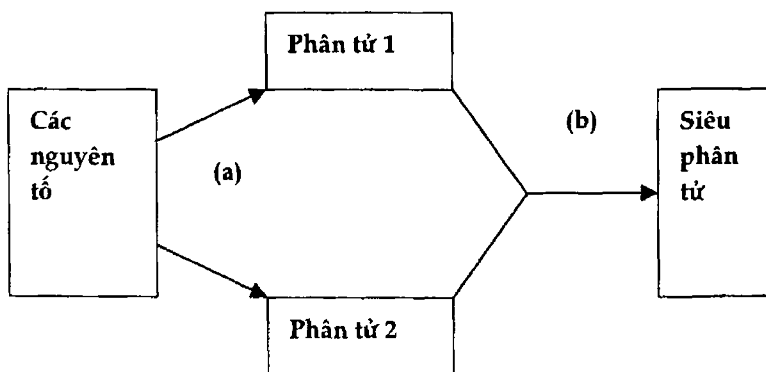
tổng hợp gần như đi từ trực cảm và kinh nghiệm, bằng những dụng cụ thí nghiệm đơn sơ như ống nghiệm, lọ thủy tinh, ống chưng cất, họ tạo những hợp chất bao trùm mọi sinh hoạt của con người với tác dụng dược liệu, chất xúc tác, thuốc nổ đến các loại polymer khác nhau có nhiều ứng dụng công nghiệp.

Nhu cầu nghiên cứu các công cụ và động cơ ở thang phân tử đã đưa hóa học vào một lĩnh vực mới nhiều thử thách. Phương pháp "từ trên xuống" như ta đã biết chỉ có thể gia công đến kích cỡ micromét hay vài trăm nanomét nhưng không thể thu nhỏ đến cấp phân tử. Làm sao có thể chế tạo bánh răng, trục quay, piston, van, công tắc phân tử để lắp ráp thành một động cơ phân tử? Các nhà khoa học phải nhìn đến sinh học để tìm kiếm những mô hình thích hợp vì sự di động (movement) là một đặc trưng trung tâm của sự sống. Công nghệ nano và sự mô phỏng thiên nhiên ở mức phân tử tạo ra một cơ hội mới cho ngành hóa tổng hợp.

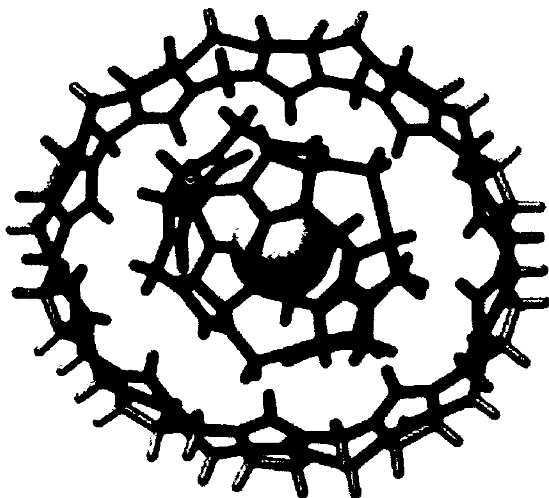
Hóa tổng hợp "cổ điển" đã sản xuất phần lớn những hợp chất với cấu trúc liên kết cộng hóa trị (covalent bond). Các sản phẩm từ dầu hỏa, plastic/polymer, sơn, dược liệu, tơ sợi, phân bón, thuốc sát trùng và nhiều sản phẩm hóa học khác phần lớn là những hợp chất cộng hóa trị. Sản phẩm dựa trên các hợp chất này ngày nay có doanh thu vài ngàn tỷ đô-la hằng năm trên thị trường thế giới. Dù có một sự thành công nhất định trên thương trường, các hợp chất có liên kết cộng hóa trị vô hình trung đã tạo ra sự khác biệt

giữa hai thế giới của hóa học và sinh học. Trong khi các nhà sinh học khảo sát sự diễn biến rất ngoạn mục của những phân tử sinh học tác động lên nhau trong các quá trình duy trì sự sống, thì nhà hóa học bằng lòng với những chiếc ống nghiệm, dụng cụ thủy tinh các thứ, lắc lắc xoay xoay tiến hành phản ứng, tinh chế sản phẩm, gia tăng sản lượng để tạo ra các phân tử "bất động". Hay ít ra đây là sự khác biệt căn bản trước khi hóa học siêu phân tử ra đời và khẳng định chỗ đứng của mình.

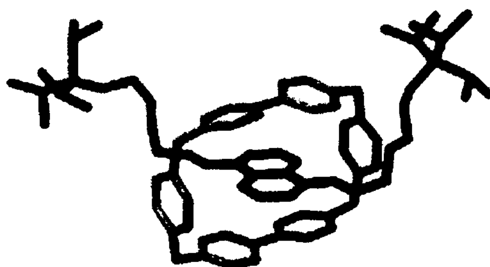
Muốn bắt chước những phân tử sinh học như protein, các nhà hóa học cần tổng hợp những siêu phân tử (supramolecule). Siêu phân tử là những phức chất (complex) được tạo thành từ vài thành phần phân tử (molecular component/unit) đan xen vào nhau (Hình 6.3). Liên kết giữa các thành phần phân tử này không phải là liên kết cộng hóa trị như các hợp chất hóa học "cổ điển" mà là các liên kết liên phân tử (intermolecular bond) yếu hơn như nối hydrogen, nối van der Waals, nối ion. Vì là các liên kết yếu, khi được kích thích ở một điều kiện thích hợp, các thành phần phân tử có thể trượt tới trượt lui, di chuyển qua lại hay xoay quanh. Khi có sự di chuyển của những bộ phận, ta thấy ngay bóng dáng của một động cơ. Hình dạng siêu phân tử có thể nói là "thiên biến vạn hóa". Nó có thể là một phức chất của một tập hợp nhiều phân tử thành phần giống nhau, hay một cấu trúc vòng trong một cấu trúc vòng (Hình 6.4), hay một cấu trúc dây xuyên qua một cấu trúc vòng (Hình 6.5).



Hình 6.3: Quá trình tổng hợp của siêu phân tử. (a): Tổng hợp "cổ điển" tạo phân tử có liên kết cộng hóa trị; (b): Phức hóa (complexation) các phân tử tạo thành siêu phân tử với liên kết liên phân tử.



Hình 6.4: Cấu trúc siêu phân tử của một phức chất kim loại (metal complex): một cấu trúc vòng (phân tử 1) trong một cấu trúc vòng (phân tử 2) mà trung tâm là nguyên tử kim loại (Nguồn: Wikipedia).



Hình 6.5: Một cấu trúc dây (phân tử 1) xuyên qua một cấu trúc vòng (phân tử 2) như sợi chỉ và lỗ cây kim (Nguồn: Wikipedia).

Thật ra, trong hàng chục, trăm triệu hợp chất hóa học được tổng hợp vài trăm năm qua, đâu đó đã xuất hiện các siêu phân tử. Các siêu phân tử đơn sơ đầu tiên gây sự chú ý có lẽ vì vẻ đẹp lập thể phân tử hơn là tiềm năng áp dụng của chúng. Tuy nhiên, hai mươi năm gần đây nền công nghệ nano đã đem tới siêu phân tử một màu áo thực dụng. Giải Nobel Hóa học (năm 1987) được trao cho ba chuyên gia hóa học siêu phân tử, Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn và Charles J. Pedersen, là một bước ngoặt lớn đánh dấu sự trưởng thành của bộ môn này. Nó nhanh chóng trở thành một ngành chuyên biệt trong khoa học và cũng là giao điểm của các nghiên cứu liên ngành giữa hóa học, sinh học, vật lý, vật liệu, điện tử và y học.

Từ thập niên 90 của thế kỷ trước hóa học siêu phân tử càng ngày càng trở nên tinh vi và phức tạp. Các phương pháp tổng hợp dùng hạt nano, fullerene, dendrimer vào cấu trúc phân tử đã đa dạng hóa siêu phân tử cho ra những chức năng như tự lắp ráp (self-assemble), biết cảm ứng, biết lựa chọn, biết nhận thức (regconition) như phân tử sinh học và ngoài ra có khả năng biến hoán và tích trữ năng lượng mặt trời, tiềm năng tải thuốc đến tế bào và khử độc tố.

6.5 "Xui bước chân đây cũng ngại ngùng" [7]

Chúng ta không thể nghĩ một cách đơn thuần là động cơ phân tử là một dạng "tí hon" được thu nhỏ từ những cỗ máy bình thường. Khi một vật được thu nhỏ, những hiện

tượng không thấy ở trạng thái vĩ mô xuất hiện. Chỉ cần thu nhỏ đến micromét như các hệ thống điện cơ vi mô (MEMS), ảnh hưởng của trọng lực không còn là vấn đề, nhưng vì sự gia tăng bề mặt của việc thu nhỏ, sức căng bề mặt, lực van der Waals, lực tĩnh điện, làm cho việc lắp ráp và thao tác trở nên khó khăn.

Trong việc chuyển hoán năng lượng thành cơ năng, Feynman đã dự kiến rằng động cơ phân tử không thể có cơ chế máy nổ đốt nhiên liệu như máy ô-tô. Máy nổ phân tử là một việc bất khả thi và cũng không phải là một chọn lựa lý tưởng trên quan điểm công nghệ xanh. Chất thải nhà kính carbon dioxide (CO_2) phần lớn từ máy nổ đã làm thay đổi khí hậu toàn cầu và đang làm "ngạt" địa cầu. Động cơ phân tử phải hoạt động ở một nhiệt độ bình thường và không cho ra những chất thải. Một lần nữa, ta phải học hỏi từ các cấu trúc thiên nhiên và bộ phận sinh học. Khác với các phản ứng hóa học xảy ra trong phòng thí nghiệm lắm lúc đòi hỏi điều kiện áp suất, nhiệt độ thật cao hay thật thấp, tất cả những phản ứng sinh hóa học trong sinh vật sản sinh ra những hợp chất hay phân tử đều ở điều kiện bình thường của cơ thể (áp suất 1 atm, nhiệt độ 37°C). Động cơ ATPase quay được là nhờ sự khác biệt độ pH (nồng độ của ion H^+). Các phản ứng quang hợp đường glucose trong lá cây tạo năng lượng cho sự sống thực vật xảy ra trong điều kiện bình thường của áp suất và nhiệt độ của môi trường xung quanh. Vì vậy, năng lượng kích hoạt cho động cơ phân tử nhân tạo phải là sóng điện từ (ánh

sáng, nhiệt), năng lượng hóa học (độ pH) hay năng lượng điện hóa (phản ứng oxid hóa/khử).

Khi thu nhỏ đến cấp phân tử, hiệu quả gây ra bởi dao động nhiệt Brown xuất hiện [3]. Dao động Brown là một biến số cực kỳ quan trọng, quyết định sự thành bại của động cơ phân tử. Nó có thể là bạn nhưng cũng có thể là thù tùy vào phép ứng xử của ta. Hãy tưởng tượng một người đi trong mưa gió. Mưa ở đây là trận mưa đá bị dông bão thổi không theo một phương hướng nhất định. Người đi lúc thì bị gió thổi về phía trước, lúc thì bị cuốn ngược về phía sau, anh ta phải bỏ nhiều công sức chống chọi với mưa bão để tiến đến mục tiêu. Nếu không đủ sức mạnh, anh ta sẽ bị mưa gió thổi bay về một phương trời vô định và cũng có thể mất mạng không chừng!

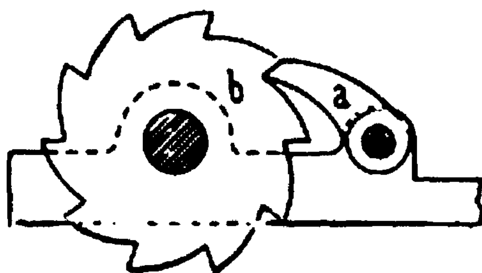
Thí dụ trên cho thấy hình ảnh các động cơ phân tử hoạt động trong môi trường thiên nhiên. Tỷ lệ độ lớn giữa người đi trong mưa gió và những cục mưa đá to bằng nắm tay giống như tỷ lệ giữa protein và phân tử nước hay phân tử oxygen, nitrogen trong không khí. Những phân tử của môi trường xung quanh (nước hay không khí) va đập vào protein hàng tỷ lần trong một giây do sự dao động nhiệt Brown [8]. So với động cơ protein, "người đi trong mưa gió" chỉ là một hình ảnh tương đối nhẹ nhàng. Dù vậy, những cục mưa đá chỉ cần đập vào người 10 lần/giây cũng đủ làm sự di động trở nên cực kỳ khó khăn.

Các nhà nghiên cứu Nhật Bản thiết kế một thí nghiệm để quan sát trực tiếp sự di động của động cơ protein

kinesin đi "hai chân" trong môi trường sinh học [9]. Họ nhìn thấy kinesin đương đầu với những "trận bão" Brown với sự va đập không khoan nhượng của phân tử môi trường. Cũng giống như viên đá đập vào người, năng lượng va đập của một phân tử tương đương với 1/10 năng lượng cần cho mỗi bước đi của kinesin [10]. Ôi! những trận cuồng phong Brown *"xui bước chân đây cũng ngại ngùng"*, đã khiến kinesin di chuyển một cách ngập ngừng, khập khiễng, có lúc bất chợt nhảy về phía trước, thỉnh thoảng đi giật lùi vài bước phía sau. Nhưng dù bị nhiễu loạn, "ngại ngùng", kinesin vẫn kiên trì tiến về một hướng nhất định.

Để có một suy nghĩ định lượng, ta hãy nhìn lại hai con số: (1) phân tử môi trường va đập hàng tỷ lần trong một giây vào kinesin và (2) năng lượng một va đập bằng 1/10 năng lượng một bước đi. Nếu ta phóng đại tất cả chi tiết của "trận bão" Brown thành sự kiện của thế giới đời thường thì quả thật đây là những trận cuồng phong chưa từng có trong lịch sử! Những cục mưa đá va đập vào người với sức mạnh và tần số như thế này thì ta không bao giờ đi đến mục tiêu và có cơ may... chết tan xác giữa đường! Từ hai con số này nếu ta suy diễn theo một logic đơn giản thì sẽ không có một protein nào làm tròn nhiệm vụ mà cơ thể đã giao phó và sẽ không có sự sống! Tuy nhiên, sự sống hiện hữu, và hiện hữu một cách ngoan cường những 4 tỷ năm. Trong những trận cuồng phong Brown, các phân tử sinh học vẫn tồn tại, hoạt động theo các chức năng tự nhiên và hoàn thành mỹ mãn công việc của mình. Như vậy, làm sao kinesin hay những động cơ protein khác có

thể hoạt động trong "bão tố"? Như các võ sĩ Aikido (Hiệp khí đạo), thay vì cưỡng chống lại sự tấn công của đối phương, anh ta dùng những thế võ biến sức của địch thành sức của mình rồi kiềm chế ngược lại. Rõ ràng kinesin là một võ sĩ Aikido tài ba, có cơ chế "bánh cóc" (ratchet) đi một chiều, nhận năng lượng hỗn loạn từ những cơn bão Brown biến thành năng lượng của mình và đi tới theo một hướng định sẵn (Hình 6.6). Tuy cơ chế "bánh cóc" trong động cơ phân tử sinh học vẫn còn nhiều bí ẩn chưa có câu trả lời dứt khoát, nhưng nó cho ta một mô thức để hình thành các động cơ phân tử nhân tạo.

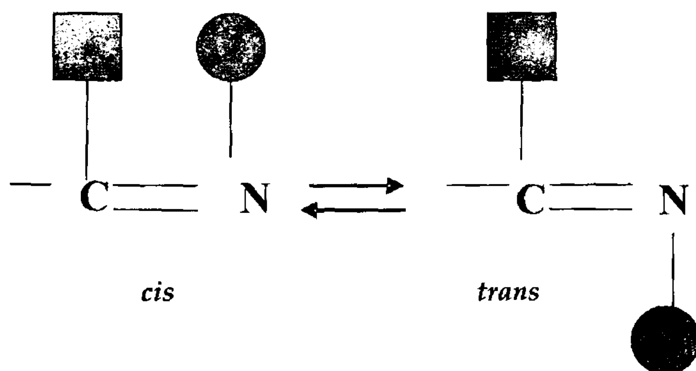


Hình 6.6: Bánh cóc có hai bộ phận (a): cây chốt và (b): bánh xe. Vì cây chốt nên bánh xe chỉ có thể quay một chiều (Nguồn: Wikipedia).

6.6 Cái kẹp và cái quạt phân tử

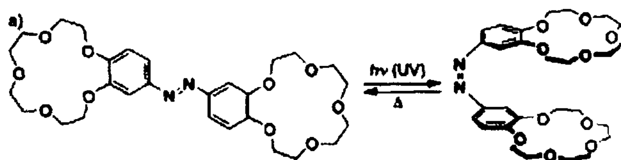
Mô phỏng động cơ quay ATPase để chế tạo động cơ quay phân tử có thể xuất phát từ những nguyên lý căn bản trong hóa hữu cơ như sự đồng phân (isomerization) và biến dạng lập thể (conformation). Dựa trên cấu trúc

hình học, nếu ta tổng hợp được nhóm biên (side group) có thể xoay quanh trục C = C (carbon – carbon), N = N (nitrogen – nitrogen) hay C = N (carbon – nitrogen), khi được kích hoạt bởi năng lượng (quang, nhiệt...) thì ta có một động cơ phân tử đơn giản. Nhóm biên gắn vào C (hoặc N) ở hai vị trí chính *cis* và *trans*. Khi bị kích hoạt, nhóm biên xoay quanh nối C = N, liên tục cho ra dạng *cis* → *trans* → *cis* → ... [Hình 6.7]



Hình 6.7: Đồng phân cis và trans: khi bị kích thích nhóm biên di động cis → trans → cis → ...

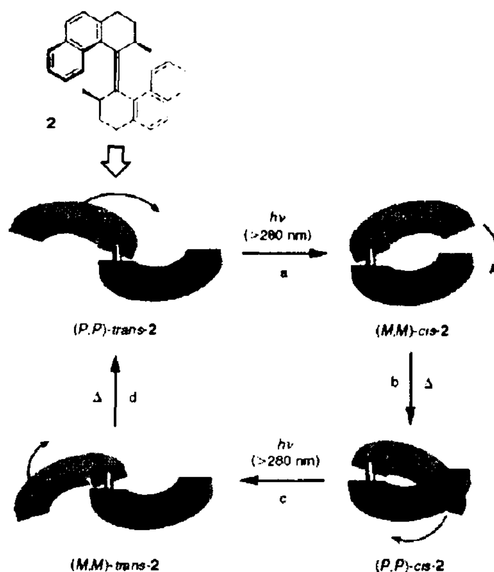
Sự kích hoạt của tia tử ngoại và nhiệt làm đổi dạng *cis/trans* của hợp chất mang nối N = N (Hình 6.8) cho ta một cái kẹp phân tử biết đóng mở thuận nghịch. Cái kẹp này là một trong những động cơ phân tử nhân tạo đầu tiên được ghi nhận [11] .



Hình 6.8: Cây kẹp phân tử với chuyển động đóng/mở xung quanh trục N = N. Chuyển động "đóng" từ trái sang phải (trans → cis) được kích hoạt bằng tia tử ngoại; chuyển động "mở" từ phải sang trái (cis → trans) bằng nhiệt [11].

Nhóm nghiên cứu của giáo sư Feringa (Hà Lan) đã tổng hợp một hợp chất đối xứng mang hai mảnh (Hình 6.9) [12-13]. Một mảnh sẽ được giữ cố định và một mảnh quay xung quanh trục C = C như cánh quạt khi được kích hoạt bởi sóng điện từ và nhiệt. Như trình bày trong Hình 6.9, sự quay xảy ra bởi một chu kỳ có 4 giai đoạn qua sự kết hợp của tia tử ngoại và nhiệt.

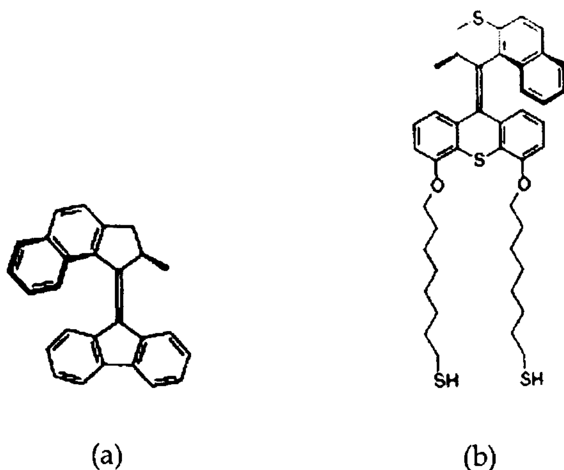
Mặc dù một vòng quay cần hơn 400 giờ để thực hiện, có thể nói đây là động cơ quay phân tử nhân tạo đầu tiên "đời thứ nhất" theo đúng định nghĩa của "động cơ". Tuy quay rất chậm nhưng cánh quạt quay theo một hướng nhất định (unidirectional) theo cơ chế bánh cóc.



Hình 6.9: Cái quạt phân tử quay theo chiều kim đồng hồ với nguồn năng lượng kích hoạt bằng tia tử ngoại và nhiệt [12].

Nhóm nghiên cứu Hà Lan tiếp tục tổng hợp một số hợp chất khác bằng cách thay đổi nhóm biên, thay cấu trúc vòng sáu góc bằng cấu trúc năm góc (Hình 6.10a) [13], chế tạo động cơ "đời thứ hai, thứ ba". Ở cùng một điều kiện kích hoạt năng lượng, cấu trúc mới có vận tốc quay tăng lên 100 triệu lần với số vòng quay 44 vòng/giây (hay là 44 Hz). Từ động cơ "đời thứ nhất" (năm 1999) chỉ trong vòng 5 năm, nhóm nghiên cứu này đã cho ra những thành quả rất tốt đẹp với khả năng tổng hợp tuyệt vời tạo ra

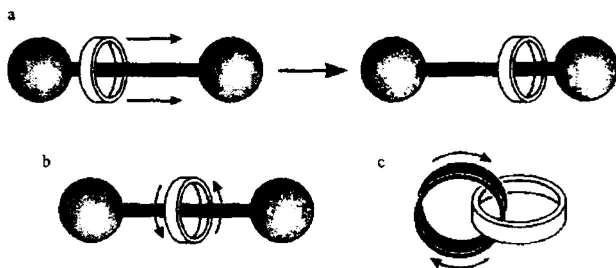
nhiều cấu trúc phân tử đa dạng [13-14]. Cấu trúc trong Hình 6.10b mang hai nhóm biên dài để kết hợp hạt nano vàng được dùng như cái bệ thao tác. Từ những cảm nhận thông thường, ta thấy ngay việc "cài" các động cơ phân tử vào bề mặt chất rắn (hạt nano, bề mặt silicon, thủy tinh) là một phương pháp thực tiễn cho các ứng dụng và đồng thời động cơ có thể tận dụng được dao động Brown để quay theo một hướng nhất định theo cơ chế bánh cóc.



Hình 6.10: Thay đổi cấu trúc phân tử để nâng cao những đặc tính. Cấu trúc (a) quay 44 vòng/giây và cấu trúc (b) có thể kết hợp với hạt nano vàng.

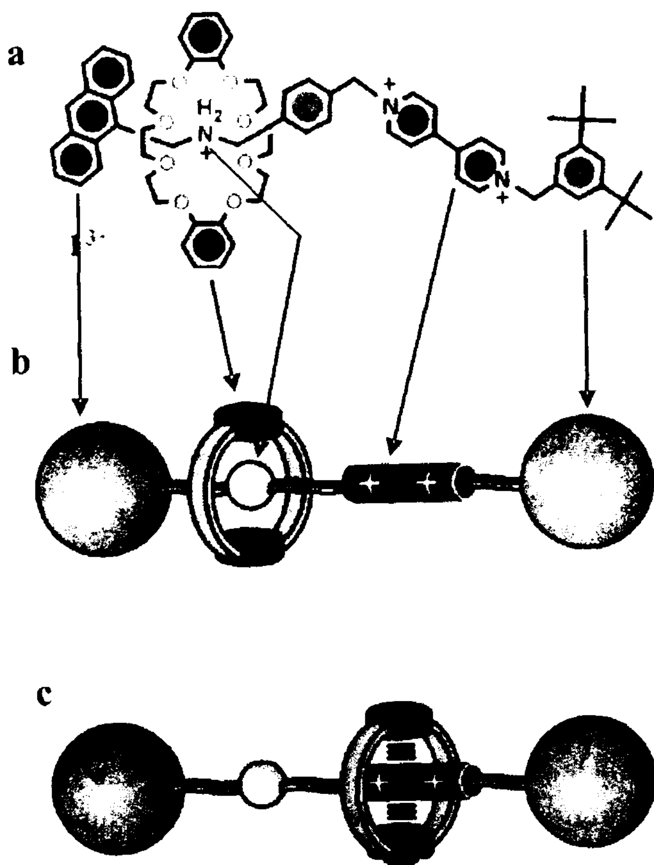
6.7 Con thoi phân tử

Thí dụ trên đây cho thấy các hợp chất hoá học có thể thiết kế cho ra một động cơ phân tử đơn giản dựa trên sự chuyển dạng *cis* ↔ *trans* và chuyển động như một "vật sống" giống các phân tử sinh học. Tuy nhiên, các nhà khoa học không đơn thuần thỏa mãn với cơ chế này. Hoá học siêu phân tử đã cho các nhà hóa tổng hợp một phương tiện tạo ra những phức chất đưa động cơ phân tử đến mức độ tinh vi hơn. Hai cấu trúc động cơ phân tử quan trọng là: rotaxane và catenane [15] (Hình 6.11). Thuật ngữ rotaxane được phối hợp từ hai chữ Latin rota (bánh xe, wheel) và axis (trục, axle); và catenane từ chữ catena (dây xích, chain). Cái vòng của rotaxane có thể di chuyển tịnh tiến tới lui đến từng địa điểm trên cây trục như chiếc xe lửa dừng ở các trạm ga. Hai đầu của cái trục được gắn bởi nhóm phân tử to để chặn cái vòng không bị tuột ra ngoài. Đây là chuyển động con thoi. Chuyển động con thoi nhanh nhất của một rotaxane cảm quang được ghi nhận trên một đoạn dài 1,5 nm là 10 kHz (10.000 lần/giây) [16]. Cái vòng cũng có thể được thiết kế để xoay quanh trục. Catenane gồm hai vòng: một vòng cố định và một vòng xoay. Tất cả những chuyển động này có thể được kích hoạt bởi quang, nhiệt, năng lượng hóa, độ pH hay phản ứng oxy hóa/khử (redox). Rotaxane và catenane là hai động cơ đơn vị mang những ưu điểm hình học cũng như hoạt tính hoá học. Chúng có thể hoạt động độc lập hay được dùng như bộ phận lắp ráp để chế tạo những động cơ phân tử phức tạp hơn.



Hình 6.11: Hình minh họa rotaxane và catenane (a): Cái vòng của rotaxane di động tịnh tiến qua lại như con thoi; (b): Cái vòng rotaxane quay quanh tại một điểm và (c): Hai vòng của catenane, một vòng quay, một vòng cố định.

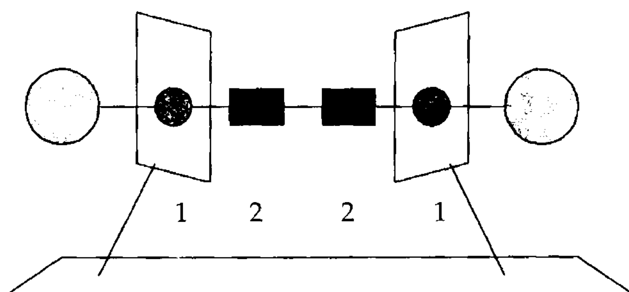
Một thí dụ của rotaxane là siêu phân tử trong đó cái trục có hai trạm dừng [17]. Cái vòng đi tới lui giữa hai trạm qua sự tiếp xúc với acid hay bazơ trong dung dịch (biến đổi pH) (Hình 6.12). Để có một ứng dụng thực tiễn, chuyển động con thoi có thể được kích hoạt bằng quang hay nhiệt trong các rotaxane cảm quang/nhiệt.



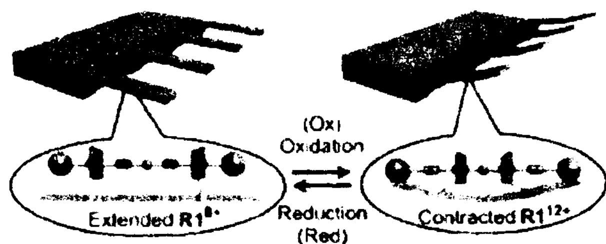
Hình 6.12: (a): Cấu trúc siêu hóa học của phân tử rotaxane và (b) (c): hình minh họa. Chuyển động con thoi, (b) ↔ (c), được thực hiện qua sự biến đổi pH [17].

Với cơ chế con thoi, rotaxane hành xử như là một công tắc đóng/mở (on/off) hay là 0/1 (không/có) trong nguyên tắc điều biến nhị phân (binary modulation). Có nghĩa là, khi cái vòng dừng ở trạm thứ nhất ta có trạng thái "đóng" (hay là 0), ở trạm thứ hai, trạng thái "mở" (hay là 1). Vì vậy, rotaxane cho nhiều tiềm năng ứng dụng hơn là cái quạt phân tử của thí dụ bên trên [18]. Để có một ứng dụng, các động cơ phải được "cài" hoặc "trồng" trên các bề mặt chất rắn có kích thước micromét hay milimét. Những tác động đồng thời và đồng loạt của các động cơ phân tử sẽ đưa đến hiệu quả vĩ mô, "triệu cây chụm lại nên hòn núi cao", tạo ra những biến chuyển vĩ mô thích hợp cho từng ứng dụng. Ta hãy xem vài thí dụ sau.

Huang và các cộng sự [19] đã cài các phân tử rotaxane lên bề mặt của những ngón tay silicon mềm và dài (kích thước 500 x 100 x 1 μm). Các động cơ này có thể được "cài" theo cơ chế tự lắp ráp của siêu phân tử trên bề mặt vật liệu. Rotaxane được thiết kế có 2 cặp trạm đối xứng (trạm 1 – trạm 2 – trạm 2 – trạm 1) và hai vòng gắn vào bề mặt silicon (Hình 6.13). Khi rotaxane tiếp xúc với dung dịch oxid hóa (oxidant), hai vòng cùng lúc từ trạm 1 tiến đến trạm 2. Sự di chuyển đồng loạt của hàng tỷ, hàng tỷ tỷ rotaxane làm bề mặt cong lên 35 nm (Hình 6.14). Khi tiếp xúc với dung dịch khử (reductant), hai vòng trở lại vị trí ban đầu và bề mặt thẳng trở lại. Rotaxane này có chức năng giống như động cơ sinh học myosin trong sự co dãn cơ bắp.



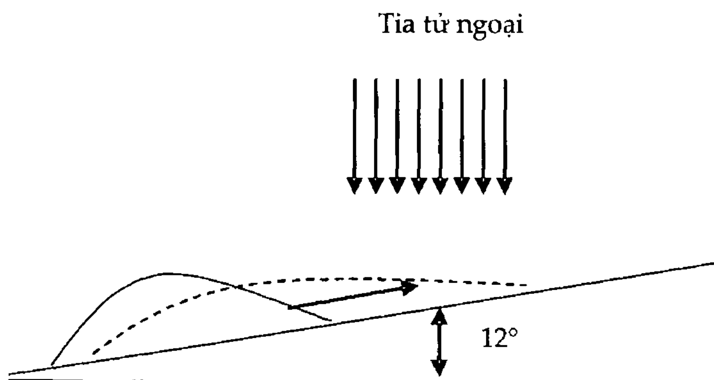
Hình 6.13: Siêu phân tử rotaxane với 2 cặp trạm (1-2-2-1) đối xứng và hai cái vòng (con thoi) được liên kết với bề mặt silicon.



Hình 6.14: Hai cái vòng di chuyển cùng lúc từ trạm 1 đến trạm 2 làm bề mặt cong lên 35 nm (hình phải) và khi từ trạm 2 trở lại trạm 1 làm bề mặt thẳng lại (hình trái) [19].

Rotaxane có thể được phủ lên một vật liệu và cho một tác dụng là biến đổi năng lượng bề mặt của vật liệu.

Nghĩa là, bằng một kích hoạt (quang hay nhiệt) tính thấm ướt bề mặt được biến đổi từ thích nước (hydophilic) đến ghét nước (hydrophobic) và ngược lại. Để thực hiện điều này, người ta đã tổng hợp cái trục rotaxane có hai trạm: trạm 1 mang nhóm ghét nước và trạm 2 mang nhóm thích nước. Khi cái vòng dừng ở trạm 1, nhóm ghét nước bị che lại, ta có bề mặt thích nước. Khi dừng ở trạm 2, nhóm thích nước bị che, bề mặt trở nên ghét nước. Nhóm nghiên cứu Berná (Đại học Edinburgh, Anh) [20] đã tổng hợp một rotaxane theo nguyên tắc đơn giản này và thiết kế một thí nghiệm đầy tính thuyết phục cho thấy sự biến chuyển năng lượng bề mặt của thủy tinh được phủ bởi rotaxane. Trục của rotaxane mang nhóm fluoroalkane (trạm 1) ghét nước (giống như Teflon). Khi chiếu tia tử ngoại vào, cái vòng của hàng tỷ tỷ của siêu phân tử rotaxane đồng loạt di chuyển đến trạm 1, che khuất nhóm fluoroalkane làm bề mặt dưới tia tử ngoại trở nên thích nước hơn. Trong thí nghiệm, một giọt chất lỏng được nhỏ trên bề mặt và một chùm tia tử ngoại chiếu lên một khoảnh bề mặt kế cận giọt chất lỏng. Vùng bị chiếu này trở nên thích nước và giọt chất lỏng bị hấp dẫn, sẽ dãn ra đi về phía trước như con giun bò trên mặt đất. Cứ như thế, giọt chất lỏng có thể "bò" trên một mặt phẳng nghiêng 12° (Hình 6.15).



Hình 6.15: Tia tử ngoại làm vùng bị chiếu trở nên thích nước. Giọt chất lỏng tự động lan rộng đến vùng này khiến toàn bộ giọt chất lỏng di động trên bề mặt và leo dốc 12°.

Một ứng dụng tuyệt vời khác dùng động cơ rotaxane được thực hiện bởi nhóm nghiên cứu Stoddard. Giáo sư Stoddart là một trong những người tiên phong trong các nghiên cứu ứng dụng của động cơ phân tử. Nhóm này tổng hợp siêu phân tử "biến tấu" của rotaxane làm ra van (valve) đóng/mở nano [21]. Các siêu phân tử tự lắp ráp trên bề mặt thể xốp silicon xung quanh những lỗ xốp nano của silicon. Những lỗ xốp này là những bình nano chứa phân tử sẽ được phóng thích. Các rotaxane có tác dụng như cái van nano. Khi không bị kích hoạt, cái vòng của rotaxane nằm trên trục có tác dụng đóng bình. Khi dùng ánh sáng kích hoạt, cái vòng sẽ tuột ra làm van

mở khiến các phân tử tuôn ra ngoài bình. Van có thể đóng mở thuận nghịch tùy vào điều kiện kích hoạt và có thể tái dụng. Van nano này cho một tiềm năng ứng dụng rất hữu ích là tải thuốc đến các tế bào ung thư cho hóa trị liệu. Trong trường hợp này, các phân tử trong lỗ xốp là phân tử dược liệu trị ung thư. Đặc biệt, van nano này được nối kết với pin mặt trời phân tử chế tạo từ phức chất fullerene C_{60} cung cấp năng lượng để van nano hoạt động. Những chi tiết thú vị này đã được trình bày tỉ mỉ trong bài báo cáo đã dẫn [21]. Có thể nói đây là một hệ thống điện cơ nano (nano electro-mechanical system, NEMS) rất hoàn chỉnh mang những đặc tính của hệ thống sinh học như tự vận hành (autonomous) và không có chất thải độc hại trong quá trình hoạt động.

Những ứng dụng khác được đề cập trong các bài báo cáo gần đây của các siêu phân tử là tính xúc tác (tương tự như enzyme), hoạt tính sinh học, hay trong lĩnh vực "phân tử điện tử học" (molecular electronics) như công tắc quang học (photo switch), quang điện tử (optoelectronic switch) [22-23]. Phân tử điện tử học là một bộ môn nghiên cứu các dụng cụ điện tử, quang điện tử nano theo phương pháp "từ dưới lên" mà những vật liệu trong vi mạch không còn là những chất rắn bán dẫn vô cơ như silicon mà sẽ là các hợp chất hữu cơ, ống than nano, fullerene C_{60}, polymer dẫn điện, phân tử sinh học như các loại protein, DNA, RNA. Những thành quả nghiên cứu trong vài thập niên vừa qua được trình bày trong quyển sách giáo khoa "Molecular Electronics" xuất bản gần đây [24].

Siêu phân tử là hợp chất hữu cơ quan trọng của phân tử điện tử học. Trở lại siêu phân tử rotaxane với con thoi (cái vòng) dừng ở các trạm khác nhau. Như đã đề cập ở trên, ta có sự điều biến nhị phân (đóng/mở hay 0/1) trong cấu trúc của rotaxane (Hình 6.11a). Cơ chế của transistor trong các *chip* vi tính cũng là cơ chế đóng/mở mà ta gọi là cổng logic (logic gate) chế ngự những thao tác của máy vi tính và các dụng cụ điện tử. Sự tương tự của tác dụng cổng logic giữa rotaxane và transistor "cổ điển" cho ta thấy hình ảnh tương lai của transistor phân tử và máy vi tính phân tử. Đây là giấc mơ của các nhà thiết kế vi mạch và *chip* vi tính. Transistor làm từ siêu phân tử sẽ là một sản phẩm "từ đáy" của vật liệu và sự lắp ráp máy vi tính phân tử rõ ràng là phương pháp "từ dưới lên". Máy vi tính phân tử sẽ có một bộ nhớ vĩ đại và năng suất 100 tỷ lần cao hơn máy vi tính hiện tại. Nếu suy luận qua độ lớn, ta sẽ có một máy vi tính to bằng hạt cát với năng suất 100 lần nhiều hơn máy vi tính mà người viết đang sử dụng [25]!

6.8 Xe cút kít hay xe Mercedes?

Kể từ ngày giải Nobel Hóa học (1987) được trao cho công trình siêu phân tử, nghiên cứu về động cơ nano và dụng cụ phân tử bùng phát. Những thành quả trong hai mươi năm qua đã được viết thành sách [26–27]. Một bài tổng quan đặc sắc với tựa đề "*Synthetic Molecular Motors and Mechanical Machines*" (Động cơ phân tử từ tổng hợp và máy cơ khí) dày 120 trang A4 với gần 650 trích dẫn đã xuất

bản vào năm 2007 [28]. Những tài liệu này cho thấy sự đa dạng của những phức chất siêu phân tử và tiềm năng ứng dụng trong công nghệ nano.

Nhưng có thể chúng ta tự hỏi "Con người có thật sự cần đến động cơ phân tử, để làm gì?." Với kỹ thuật gia công "từ trên xuống" đến mức micromét và thậm chí vài trăm nanomét, phải chăng nền công nghiệp hiện đại đã tạo ra vô số dụng cụ hữu ích cho nhân loại, có cần phải tiếp tục thu nhỏ? Để có câu trả lời chính xác, có lẽ ta phải nhìn vào cơ thể của chính mình và quan sát sự hài hòa của cảnh vật quanh ta. Từ 4 tỷ năm trước, Mẹ thiên nhiên cũng đã đặt ra câu hỏi này và đã có câu trả lời rất khẳng định. Qua một thời gian dài hàng tỷ năm, sự tiến hóa đã điều chỉnh và tiếp tục hoàn chỉnh các động cơ phân tử để toàn thiện các quá trình sinh học của tất cả sinh linh trên quả đất này. Tất cả đều do phương pháp "từ dưới lên". Hệ quả là trong vũ trụ ít nhất có một hành tinh xanh mang sự sống mà trên đó con người là đỉnh cao của sự thông minh.

Ngoài ra còn một nhận xét thú vị khác. Nền công nghiệp "từ trên xuống" của thế kỷ 20 đã cung cấp vô số sản phẩm điện tử, quang học, quang điện tử, nhưng hầu như chưa có một dụng cụ nào cho một công năng được kích hoạt do sự di động hay biến chuyển hình dạng của phân tử. Nhưng trong sinh vật, đó lại là "chuyện thường ngày ở huyện"; những biến đổi vi mô ở thang phân tử đưa ra hiệu quả vĩ mô. Trong những thí dụ của động cơ rotaxane, di động con thoi rotaxane làm cong ngón tay

silicon hoặc thay đổi năng lượng bề mặt chất rắn, hay là cái van nano có tác dụng phóng thích vật chất từ bình chứa nano, cho thấy hiệu quả vĩ mô được tạo ra bởi sự biến dạng phân tử. Những thành quả này chứng tỏ phương pháp "từ dưới lên" mang đầy đủ hành trang để tạo ra sản phẩm có tác dụng do sự biến chuyển "từ đáy" mà động cơ phân tử là một bằng chứng hùng hồn.

Hiện nay, hàng loạt động cơ phân tử "đời mới" đã được tổng hợp và cài lên các bề mặt chất rắn cho các ứng dụng khác nhau [23,28-29]. Tuy nhiên, vẫn chưa có động cơ phân tử có thể "làm việc" trong dung dịch như các động cơ sinh học hoạt động trong dung dịch nước, trong máu hay trong chất nhờn của cơ thể. Việc tạo ra một phân tử nhân tạo tương tự như phân tử sinh học như ATPase, enzyme, kinesin và những protein khác có một cấu tạo cực kỳ phức tạp là một việc bất khả thi, vượt ngoài khả năng cho phép của hóa tổng hợp. Hãy tưởng tượng chiếc tàu ngầm nano dưới sự điều khiển của con người có thể chạy tới lui trong huyết quản, tìm đến những vết thương "lùng và diệt" vi khuẩn, hay tải thuốc đến tế bào ung thư. Hoặc là một cái máy bơm nano có thể "bơm" ion từ chỗ này sang chỗ kia làm thay đổi nồng độ ion trong dung dịch, như cái máy bơm nước của nông dân. Đây là những kỳ vọng, nhưng còn rất lâu con người mới có kỹ năng tổng hợp và lắp ráp những siêu phân tử để chế tạo chiếc tàu ngầm nano hay máy bơm nano có thể tung hoành trong dung dịch.

Từ cách mạng công nghiệp ở thế kỷ 18 cho đến nay, con người đã chế tạo, hoàn thiện và hiểu rất rõ những động cơ vĩ mô. Tiếc rằng, động cơ phân tử không phải là một hình ảnh thu nhỏ của động cơ vĩ mô và những nguyên lý nhiệt động học của máy nổ cũng không thể áp dụng vào động cơ phân tử. Mô phỏng sinh học là con đường tất yếu, nhưng các nhà khoa học vẫn chưa am tường cấu trúc của phân tử sinh học, cơ chế vận hành và sự chuyển hoán năng lượng vô cùng hiệu quả của các động cơ sinh học nano. Phải chăng ta đang đi vào ngõ cụt hay lọt vào địa đàng còn mờ mịt khói sương? Dù là ngõ cụt hay địa đàng, sự tưởng tượng của con người lúc nào cũng cho ta một bước nhảy lượng tử vượt qua khó khăn.

Hãy bình tĩnh suy xét, con người có thật sự cần đến những phân tử vô cùng phức tạp, tinh vi như phân tử sinh học để tạo động cơ? Nếu chưa có khả năng chế tạo xe Mercedes hay Lexus hạng sang, thì ta phải bằng lòng với khả năng của mình, quanh quẩn sau nhà làm xe chạy bằng hơi nước, thậm chí một chiếc xe cút kít lộc cộc. Những chiếc xe thô sơ này, dù chậm nhưng vẫn có thể giúp ta di chuyển từ A đến B. Thực tế cho thấy con người đã tạo ra những chất xúc tác tuy không phức tạp như phân tử enzyme nhưng cũng đã làm được những đột phá trong công nghiệp dầu hỏa, polymer, dược liệu, sản xuất ra những thương phẩm giá trị.

Như đã được trình bày ở trên, những siêu phân tử đơn giản - cực kỳ đơn giản - khi so với phân tử sinh học, cũng

có thể tự lắp ráp và hoàn thành một công việc như các phân tử sinh học khi được kích hoạt bằng nguồn năng lượng từ ngoài. Những trải nghiệm này cho thấy ta không cần phải đợi đến lúc có một động cơ với cấu trúc toàn bích cho một ứng dụng. Cũng có một số nhà nghiên cứu muốn đốt giai đoạn bằng cách tạo ra vật liệu lai giữa thiên nhiên và nhân tạo. Thí dụ, APTase được cài vào môi trường chất béo (lipid) nhân tạo và trong môi trường này động cơ APTase vẫn có thể hoạt động tạo ra những "cục pin" ATP như trong tế bào sinh vật [29]. Phân tử sinh học như DNA được cải biến để tạo *chip* vi tính, bộ nhớ, công tắc hay động cơ cho những dụng cụ nhân tạo [28,31]. Sự vay mượn vật liệu từ thiên nhiên có thể xem là một phương pháp trung dung nhưng rất hài hòa như một bức tranh thuỷ mặc mang nhiều đường nét được người họa sĩ chăm chút tỉ mỉ ở vài chi tiết quan trọng đặt trong một bối cảnh với những chấm phá đơn sơ.

6.9 Có chăng một lý thuyết dẫn đường?

Cũng như các ngành khoa học ứng dụng khác, sự phát triển của động cơ phân tử cần một lý luận dẫn đường. Hóa học cho một phương tiện tạo ra vật liệu. Sinh học là một nguồn cảm hứng ngọt ngào, cho ta những "thần tượng" để ngưỡng mộ và bắt chước. Vật lý cung cấp những lý thuyết chỉ đạo. Nhưng lý thuyết nào? Nhiệt động học, cơ học thống kê (statistical mechanics) hay cơ học lượng tử? Vì chưa có một lý thuyết chỉ đạo, ta chưa định lượng được

năng suất của động cơ phân tử. Ta cũng còn mờ mịt chưa biết phân tử sinh học đã lợi dụng năng lượng của những "trận bão" Brown theo một cơ chế nào. Khi những điều hiểu biết cơ bản này chưa được đáp ứng thỏa mãn thì cái thử thách để thiết kế một động cơ phân tử với năng suất tối ưu, hay việc thiết lập ra nền công nghệ phân tử điện tử học dùng phân tử như là một linh kiện trong các siêu vi mạch hay máy vi tính phân tử, quả là to lớn và đáng sợ [32}.

Thật ra, cũng đã có đề nghị triển khai nhiệt động học thành bộ môn cho thế giới vi mô trong việc tính toán năng suất và khảo sát cơ chế của động cơ phân tử [33]. Nhưng đối tượng truyền thống của bộ môn này là những tập đoàn chứa hàng tỷ tỷ hạt vật chất (nguyên tử, phân tử). Những diễn biến và năng suất của một động cơ nổ đã được định lượng rất thành công qua các định luật nhiệt động học từ thời phát minh máy hơi nước. Thêm vào đó, cơ học thống kê mang đến nhiệt động học một logic toán học. Nhưng dù có trang bị bằng cơ học thống kê, làm sao ta có thể dùng kết quả nhiệt động học của một động cơ, chẳng hạn như bộ máy của chiếc Toyota Camry với dung lượng 2,4 lít chứa khoảng 10^{22} (10.000 tỷ tỷ) phân tử nhiên liệu trong các ống xilanh, để khảo sát "nhất cử, nhất động" của một động cơ phân tử như kinesin hay rotaxane? Có thể nói đây là một đề nghị với một dự phóng mang tính quy nạp táo bạo. Nhưng sự tưởng tượng có thể đưa con người đi khắp mọi nơi. Biết đâu, một ngày nào đó bộ môn

"tân nhiệt động học" ra đời, trở thành lý thuyết bao trùm tất cả mọi vật (theory of everything) kéo dài từ hệ thống vĩ mô đến hệ thống vi mô, từ hằng hà sa số phân tử đến tận cùng của một phân tử.

Sự trùng hợp ngẫu nhiên giữa cấu trúc, cơ chế vận hành và chức năng của những cỗ máy nhân tạo và những động cơ sinh học của Mẹ thiên nhiên lắm lúc khiến ta phải ngạc nhiên đến bàng hoàng. Đâu đó giữa hai thế giới khác biệt này xuất hiện các động cơ nano của các hợp chất hóa học như một nhịp cầu giao lưu, và dù thiếu vắng một lý thuyết chỉ đạo, con người vẫn mày mò mô phỏng những ưu điểm của thiên nhiên và đồng thời phát huy kinh nghiệm cơ khí đã có hàng trăm năm qua. Tuy việc nghiên cứu và triển khai của động cơ phân tử vẫn còn trong thời kỳ phôi thai, phải công nhận rằng chỉ trong vòng vài thập niên, nghiên cứu trong lĩnh vực này đã đi một bước dài và đem đến những thành quả đáng tự hào cho loài người.

6.10 Lời kết

Một ý nghĩ buồn cười bỗng thoáng qua khi viết những dòng kết luận này. Mẹ thiên nhiên đã khởi hành trước ta những 4 tỷ năm. Nếu quay ngược dòng thời gian trở lại khởi điểm 4 tỷ năm trước, trong vòng vài thập niên ở cái thuở hoang sơ mông muội khi sự sống vừa xuất hiện, liệu động cơ của Mẹ thiên nhiên lúc đó có hoàn hảo hơn các động cơ phân tử nhân tạo ta đang có hiện tại? Ai hơn ai?

Dù cho thiên nhiên hay nhân tạo, mỗi sản phẩm là một bức tranh nghệ thuật toàn mỹ, ta thấy thấp thoáng cái mỹ học trong khoa học. Nhiều lúc người viết phải xuýt xoa trầm trồ khi nhìn bộ máy mạ bạc của những chiếc xe mô-tô Harley-Davidson thường đậu trước một công viên gần nhà, cũng như thầm ngưỡng mộ thiên nhiên đã chăm chút tạo cái vẻ đẹp đến tận cùng phân tử như động cơ xoay tròn APTase, động cơ hai chân kinesin, hay thán phục cái trực cảm của các nhà hóa học đã biến vô số cấu trúc đối xứng lập thể của các siêu phân tử thành hiện thực. Sực nhớ lại bộ ly tách, chén dĩa, những đôi đũa nhỏ xíu làm bằng tay cộng thêm cái tưởng tượng phong phú của bọn con gái hàng xóm trong cuộc chơi nhà chòi xưa kia, người viết cảm thấy một cái gì rất gần gũi, thân thương hiện về. Nhưng nó vẫn không hấp dẫn thú vị bằng những "điệu múa" đồng loạt giống như vũ điệu *cancan* vui nhộn của những người đẹp Moulin Rouge quyến rũ, lúc xoay, lúc nhảy, lúc quơ chân của các "diễn viên" phân tử tí hon theo một giai điệu của thiên nhiên hay ca khúc của con người...

Tài liệu tham khảo và ghi chú

1. Richard P. Feynman, "*There's plenty of room at the bottom*" (Google search).
2. S. A. Edwards, "*The Nanotech Pioneers – Where Are They Taking Us?*", Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

3. Chuyển động được nhà thực vật học Robert Brown quan sát đầu tiên ở thế kỷ thứ 19. Dưới ống kính hiển vi, Brown nhìn thấy những hạt bông phấn vừa lơ lửng trong nước vừa nhảy loạn xạ (random). Đây là một hiện tượng chung cho dung dịch keo (colloid), tức là những dung dịch mang những hạt nhỏ (~ 1 μm) lơ lửng nhưng không trầm hiện (thí dụ: nước sơn, nước bùn, nước phù sa). Phân tích dựa trên lý luận động học của phân tử (molecular kinetics), Einstein đã cho chúng ta biết một cách chính xác rằng sự di động xem chừng như là "vô nguyên tắc" của hạt bụi, bông phấn hay hạt bùn trong nước chẳng qua là do sự xô đẩy, va đập của những phân tử nước di động. Hình ảnh này cũng giống như một gã khổng lồ (hạt bụi hay hạt bông phấn) bị bao vây và xô đẩy giữa một rừng người tí hon (phân tử nước). Những phân tử này di động được là do sự dao động nhiệt. Vì vậy, nhiệt độ càng cao sự xô đẩy càng nhiều và sự di chuyển càng nhanh. Những hạt nhỏ luôn luôn di động được nhờ nhiệt của môi trường xung quanh nên sự trầm hiện và ngưng tụ giữa các hạt không bao giờ xảy ra.

4. Các giáo sư Osamu Shimomura, Martin Chalfie, Roger Y. Tsien cùng được giải Nobel Hóa học 2008 cho công trình protein phát quang.

5. Ti thể (mitochondrion) là những bào quan hình bầu dục dài khoảng 2 μm, đường kính 0,5 μm. Mỗi tế bào chứa hàng nghìn ti thể (theo Lê Đức Trình, *Sinh học*

phân tử của tế bào, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2001).

6. J. D. Madden, *Science*, **318** (2007) 1094.

7. Thơ Huy Cận: *Ôi nắng vàng sao mà nhớ nhung! Có ai đàn lẻ để tơ chùng. Có ai tiễn biệt phương xa ấy? Xui bước chân đây cũng ngại ngùng...* (Nhớ hờ).

8. R. D. Astumian, *Scientific American*, July 2001, 57.

9. R. D. Vale, T. Funatsu, D. W. Pierceti, L. Rombergt, Y. Harada and T. Yanagida, *Nature*, **380** (1996) 451.

10. Nhiệt năng của một phân tử gây ra bởi dao động Brown là kT (k (hằng số Boltzmann) = 1,38 x 10^{-23} J/K, T (nhiệt độ môi trường) = 300 K; $kT \approx 4 \times 10^{-21}$ J). Vì vậy khi va đập, phân tử cho ra một năng lượng va đập là 4 x 10^{-21} J, một con số cực kỳ nhỏ, gần như là zero trong một hệ thống vĩ mô (một chu kỳ nổ của động cơ cho một năng lượng 100 J). Trong thế giới phân tử, tình hình đổi khác! Khi động cơ phân tử kinesin di động, mỗi bước đi của phân tử cần 50×10^{-21} J. Như vậy, năng lượng va đập của một phân tử môi trường chiếm gần 1/10 năng lượng đi động của kinesin.

11. S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 111.

12. A. Credi, *Aust. J. Chem.*, **59** (2006) 157.

13. M. M. Pollard, M. Klok, D. Pijper and B. L. Feringa, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 718.

14. R. A. van Delden, M. K. J. Ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature*, **437** (2005) 1337.

15. V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Nano Today*, **2** (April 2007) 18.

16. A. M. Brower et al, *Science*, **291** (2001) 2124.

17. P. R. Ashton et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 11932.

18. V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood and J. F. Stoddart, *PNAS*, **103** (2006) 1178.

19. T. J. Huang et al, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 5391.

20. J Berná et al, *Nature Mater.*, 4 (2005) 704.

21. S. Saha, C.-F. Leung, T. D. Nguyen, J. F. Stoddart and J. I. Zink, *Adv. Func. Mater.*, 17 (2007) 685.

22. A. P. H. J. Schening et al, *Synth. Met.*, **147** (2004) 43.

23. W. R. Browne and B. L. Feringa, *Nature Nanotechnology*, 1 (2006) 25.

24. M. C. Petty, "*Molecular Electronics – From Principles to Practice*", Wiley, 2007.

25. Yu-Shiu Lo, "*Molecular Mimics*", May 2006 (Google search).

26. V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, "*Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*", Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

27. V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, "*Molecular Devices and Machines – Concepts and Perspective for the Nano World*", Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

28. E. R. Kay, D. A. Leigh and F. Zerbetto, *Agnew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 72.

29. V. Balzani, G. Bergamini and P. Ceroni, *Coordination Chem. Rev.*, **252** (2008) 2456.

30. Q. He, L. Duan, W. Qui, K. Wang, Y. Cui, X. Yan and J. Li, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 2933.

31. M. C. Pirrung, *Agnew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 1276.

32. J. R. Heath and M. A. Ratner, *Physics Today* (May 2003) 43.

33. M. Haw, Physics World, 20 (November 2007) 25.



Chương 7

VẬT LIỆU THẦN KỲ: ỐNG THAN NANO

Black is beautiful.

7.1 Nàng Lọ Lem của thế kỷ 21

Khi nói đến than, tức khắc một hình ảnh đen đúa, nhếch nhác, đầu tắt mặt tối hiện ra. Dường như, trong thi văn cũng như trong âm nhạc không có thơ ca nào ca tụng "than", bồ hóng hay... nhọ nồi. Thậm chí, cái phố Hàng Than nơi mà Huy Cận đã từng trú ngụ vào thời sinh viên, cũng chỉ được ông thốt lên qua những "nỗi sầu", "*Phố không cây thôi sầu biết bao chừng... Buồn vạn lớp trên mái nhà dợn sóng*"! Có đẹp chăng thì nhiều lắm là câu chuyện đồng thoại "Công chúa Lọ Lem" với hồi kết cục quá hiển nhiên để làm vừa lòng các độc giả nhí.

Người ta hiểu một cách bình thường than chỉ là một vật liệu đốt. Đốt ra tro, rồi than vẫn hoàn than. Không có gì phải nói. Nhưng với cặp mắt tò mò quan sát kỹ hơn thì than đốt là một kết hợp vô định hình (amorphous) của nguyên tố carbon. Than có một người "anh em" cùng họ

rất quý phái, đó là kim cương. Cái lấp lánh lung linh của kim cương đã làm cho phái tóc dài, bất luận già trẻ sang hèn, xúc động, mê mẩn từ ngàn xưa. Nhưng rất ít người biết rằng trong cái đống tro than, bụi than từ những quặng mỏ vĩ đại chứa những lớp than đen, trong đám bụi vũ trụ của các thiên hà bao la, đến bồ hóng của lò sưởi hay nhọ nồi đóng trên soong chảo của cái bếp nhà quê khiêm tốn, ta có một dạng khác của than. Đó là quả bóng đá fullerene C_{60} chứa 60 nguyên tố carbon và ống than nano (carbon nanotube).

Ống than nano có thể gọi là một vật liệu thần kỳ; một nàng Lọ Lem của thế kỷ 21 đang khuynh đảo cộng đồng nghiên cứu khoa học và cũng đã làm biết bao trí tuệ khoa học phải ngắm nhìn, xem xét và "tương tư". Ống than nano là một trong những ngòi nổ cùng với những vật liệu nano khác dẫn đến cuộc "nổ lớn" vô tiền khoáng hậu của nền công nghệ nano ở đầu thập niên 90 của thế kỷ trước. Một nhà khoa học đã đặt tên cho phong trào nghiên cứu ống nano là một "cuộc đổ xô tìm ống nano" (nanotube rush) để so sánh với cuộc "đổ xô tìm vàng" (gold rush) tại Mỹ và Úc vài thế kỷ trước. Cuộc đổ xô tìm ống nano này vẫn còn đang tiếp diễn, và rất sôi động.

Người viết mạo muội dùng cụm từ "vật liệu thần kỳ" với ý nghĩa là trong lịch sử khoa học chưa có vật liệu nào có một đặc tính vô cùng đa dạng và tiềm năng ứng dụng cực kỳ phong phú như ống than nano. Một trong những

đặc tính khác thường của ống than nano là cơ tính và lý tính. Ống than nano có độ cứng (stiffness), độ bền (strength) siêu việt và truyền nhiệt tốt. Cấu trúc của ống có thể được thiết kế để thay đổi độ dẫn điện từ mức độ của kim loại đồng đến chất bán dẫn. Quang tính, điện tính (bao gồm điện, điện tử, quang điện tử) của ống than nano cho thấy những tính chất mới lạ chưa từng thấy trong các loại vật liệu hữu cơ lẫn vô cơ. Những đặc tính này đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học và giới công nghiệp doanh thương. Ngoài các đặc tính vĩ mô, những hiện tượng lượng tử của ống nano như thông tin lượng tử, spintronic và ngay đến hiệu ứng siêu dẫn cũng đang được khảo sát.

Nói về cơ tính, ống than nano bền và cứng hơn thép. Diễn tả một cách ví von, ống nano mang một sức bền có thể treo vài chục chiếc xe tăng khi ống được phóng đại có đường kính to bằng cây bút chì. Nếu được triển khai đúng mức, đây là một vật liệu gia cường (reinforcement) quý giá cho các polymer gia dụng. Nói về các đặc tính điện tử và quang điện tử (opto-electronics), ống nano có tiềm năng ứng dụng vượt trội có thể thay thế nguyên tố silicon và các chất bán dẫn khác hiện nay đang thống trị thương trường máy vi tính và các linh kiện điện tử. Giữa thái độ lạc quan, lắm lúc chủ quan, của các nhà nghiên cứu hàn lâm và thái độ đầu tư thận trọng thường thấy của doanh thương, sự phát triển của ống than nano sẽ đi theo một chiều hướng ra sao, phải vượt qua những rào cản kỹ thuật nào, để tạo ra cú hích kinh tế, làm thay đổi bộ mặt xã hội, chế tạo sản

phẩm làm ra lợi nhuận cho nền kinh tế quốc gia, nâng cao an ninh quốc phòng và sự tiện ích cho cuộc sống con người?

Đã có nhiều bài viết đại chúng trên báo chí và các mạng điện tử (tiếng Anh cũng như tiếng Việt) biến ống than nano trở thành gần như một huyền thoại. Hy vọng bài viết này đưa ống than nano trở về vị trí thực của nó và sẽ giúp người đọc có một vài nhận định cơ bản.

7.2 Từ cái lò luyện thép

Mãi cho đến gần đây, hầu như tất cả những bài viết và báo cáo khoa học liên quan đến ống than nano đều cho rằng Tiến sĩ Sumio Iijima là người đầu tiên khám phá ra vật liệu này. Sự kiện này gây ra không ít tranh luận về việc ai là người được mang cái danh dự "đầu tiên" trong việc khám phá ống than nano. Để có sự đồng thuận trong cộng đồng nghiên cứu khoa học, người ta đã đi ngược dòng thời gian tra tìm những tư liệu và báo cáo nghiên cứu về sợi (fibre, filament) carbon.

Công trình nghiên cứu sợi carbon đã có từ hơn 100 năm trước và vào năm 1889 hai ông T. V. Hughes và C. R. Chambers đã có đăng ký quá trình phát minh tạo sợi carbon qua sự phân hủy của methane (U.S. Patent 405480) [1]. Phương pháp dùng khí methane giống như phương pháp hiện nay tạo ống than nano. Cũng vào thời gian này, đăng ký phát minh của bóng đèn điện trở cũng được trao

cho Thomas Edison. Điều này cho thấy công trình nghiên cứu sợi carbon cũng có lịch sử lâu đời như cái bóng đèn điện. Bẵng đi một thời gian hơn 60 năm, nghiên cứu sợi carbon dần dà trở lại. Vào đầu thập niên 50 của thế kỷ trước, hai nhà khoa học Nga, L. V. Radushkevich và V. M. Lukyanovich, tuyên bố việc chế tạo ống than nano lần đầu tiên trong bài báo cáo đăng trên tạp chí *Hóa học Vật lý* tiếng Nga [1]. Vì là tiếng Nga và ảnh hưởng chính trị do chiến tranh lạnh gây ra đương thời, sự giao lưu thông tin khoa học bị giới hạn nên bài báo chìm vào quên lãng. Hai mươi năm sau, giáo sư Endo và cộng sự đã đăng hình ảnh của ống than nano trong *Journal of Crystal Growth* [2]. Một lần nữa, bài báo không tạo được sự kích thích vào cộng đồng nghiên cứu khoa học, vì lúc đó người ta đang tập trung nghiên cứu việc chế tạo và sản xuất đại trà sợi carbon (carbon fibres) từ sự nhiệt phân (pyrolysis) của polyacrylonitrile [3] mà hiện giờ là một sản phẩm gia cường phổ biến trên thương trường cho các loại composite. Ngoài ra, một đăng ký phát minh Mỹ (US Patent 4 663 230, 1987) của nhà phát minh H. G. Tennent thuộc công ty Hyperion Catalyst Intenational (Mỹ) đã tuyên bố cách sản xuất ống than nano trước Iijima vài năm.

Sợi nano carbon (carbon nanofibres) đã được biết từ lâu nhưng không phải là một đối tượng nghiên cứu hấp dẫn, vì chỉ là những sản phẩm phụ của công nghiệp than và luyện thép. Các nhà nghiên cứu trong ngành than và thép

nhiều năm qua đã khảo sát các cụm than chứa sợi carbon ngắn nằm xen lẫn giữa các mảng bồ hóng đen đúa trong lò luyện thép nhằm loại trừ sự hình thành phiền toái của chúng trong quá trình luyện thép [1]. Sợi nano carbon (có thể là ống than nano) đã bị các nhà luyện kim hắt hủi như những đứa con hoang! Khi Iijima khảo sát fullerene C_{60} trong bồ hóng bằng kính hiển vi điện tử thì ông tình cờ quan sát được người "anh em" của C_{60} - ống than nano. Sự "khám phá" tình cờ của Tiến sĩ Sumio Iijima được đăng tải trên tạp chí *Nature* năm 1991 với tựa đề "Helical microtubules of graphitic carbon" (Vi mao xoắn của than graphit) [4] đã gây ra một chấn động trong ngành khoa học than và cũng tạo ra nhiều dư chấn đến những bộ môn khác.

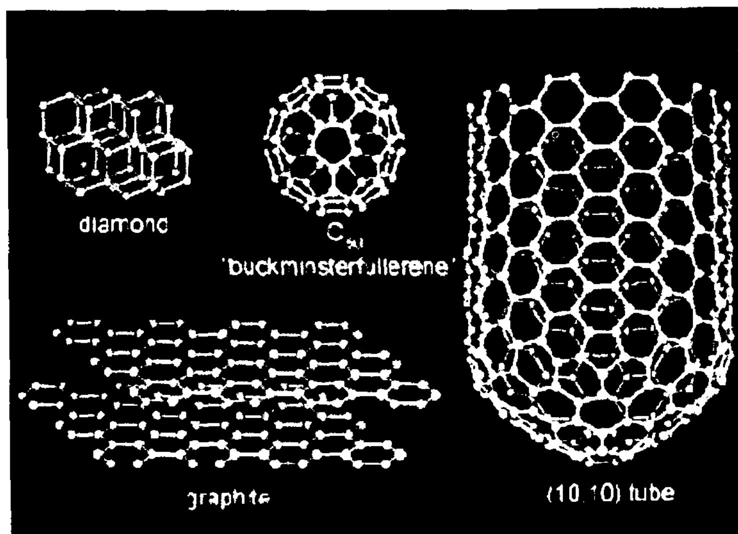
Bài báo của Iijima xuất hiện vào đúng thời điểm "thiên thời, địa lợi, nhân hòa" và nó hoàn toàn thay đổi cục diện nghiên cứu và lề lối suy nghĩ của các nhà khoa học về bộ môn "than" và nguyên tố carbon. "Thiên thời" là khi mà nghiên cứu về fullerene C_{60} còn đang sôi sục và nền công nghệ nano vừa manh nha xuất hiện. Cũng như nàng công chúa Lọ Lem, cái lộng lẫy kiêu sa và cái nhếch nhác lam lũ được định đoạt bởi một thời khắc quan trọng. Bài báo cáo được chấp nhận đăng trên tạp chí quyền uy *Nature*, là một "địa lợi" tuyệt vời. Và "nhân hòa" là khi các nhà khoa học không còn xem "than" như là một loại bồ hóng vô dụng mà bây giờ là một vật liệu vô cùng quan trọng của nền công nghệ nano.

Trở lại việc xác nhận ai là người đầu tiên trong việc phát hiện ra ống than nano, thì có lẽ hai nhà khoa học người Nga, L. V. Radushkevich và V. M. Lukyanovich, xứng đáng với vinh dự này. Tuy nhiên, ta phải nhìn nhận rằng bài báo cáo của Iijima là cái mốc quan trọng trong việc nghiên cứu và triển khai ống than nano. Kể từ năm 1991, nghiên cứu về ống than nano bùng phát như bão lửa. Gần như một thông lệ, đối với những vật liệu đã từng có một thời gian sôi nổi như chất siêu dẫn, polymer dẫn điện hay fullerene C_{60}, thì sau khoảng 10 năm kể từ lúc được phát hiện, những công trình nghiên cứu có xu hướng lắng xuống và các nhà khoa học cũng như doanh nhân sẽ nhìn lại toàn bộ vấn đề để quyết định một hướng đi áp dụng. Tuy nhiên, cho đến nay (2009) đã 18 năm, việc nghiên cứu cơ bản và triển khai ứng dụng của ống than nano vẫn không giảm tốc. Số bài báo cáo đăng trên các tạp chí chuyên ngành và các đăng ký phát minh (patent) vẫn gia tăng theo hàm số lũy thừa. Ống than nano càng ngày càng cho thấy những đặc tính mới lạ và nhiều chức năng ưu việt, từ đó đưa đến nhiều tiềm năng ứng dụng sâu xa với khả năng thay thế vật liệu hiện có hay đề xuất một ứng dụng hoàn toàn mới.

7.3 Cơ tính siêu việt

Tập hợp của nguyên tố carbon thường được biết có ba dạng: than vô định hình (than đốt, bồ hóng), than chì (graphite) thường dùng làm lõi bút chì và kim cương. Quả

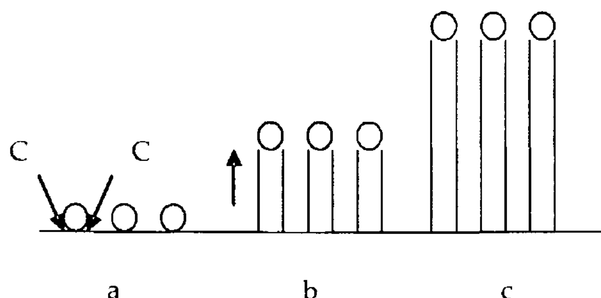
bóng đá fullerene C_{60} được khám phá vào năm 1985 (giải Nobel Hóa học năm 1996) là dạng thứ tư của than. Ống than nano là một biến dạng của dòng fullerene (Hình 7.1).



Hình 7.1: Các dạng của carbon: kim cương, fullerene C_{60}, ống than nano, than chì (graphite).

Ống than nano giống như một quả mướp dài với đường kính vài nanomét (nm), chiều dài có thể dài đến vài trăm micromét (10^{-6} m), và trong điều kiện thí nghiệm thích nghi có thể dài đến milimét. Ống nano là một phân tử rỗng và rất dài. Trong vài trăm triệu hợp chất hóa học từ trước đến nay, chưa có một phân tử nào có hình dạng giống như ống nano. Với đường kính vài nanomét, ống

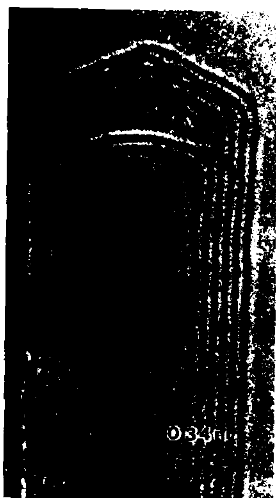
nano carbon nhỏ hơn bề dày sợi tóc 100.000 lần. Việc chế tạo ống nano có thể được thực hiện bằng cách phóng điện hồ quang (arc discharge) hoặc dùng laser (laser ablation) bắn vào chất rắn carbon để tạo phân tử khí carbon, hoặc phun khí chứa carbon (chẳng hạn như khí carbon monoxide, CO, methane, CH_4, acetylene, C_2H_2 v.v...) qua một lò nung (furnace) ở nhiệt độ 800 – 1.200°C (chemical vapour deposition, CVD). Khí sẽ phân giải ra các phân tử carbon. Những phân tử này sẽ tụ trên một bề mặt phủ những hạt kim loại như Fe, Co, Ni có kích cỡ nanomét. Hạt kim loại là những chủng tử xúc tác, từ đó phân tử carbon sẽ chồng chập lên nhau tạo thành ống nano (Hình 7.2). Đường kính của hạt kim loại cũng là đường kính của ống. Sự hình thành ống nano không phức tạp, nhưng tạo ra những ống nano giống nhau có cùng đặc tính, cấu trúc, kích thước trong những đợt tổng hợp và sau đó tinh chế để gạn lọc tạp chất, đòi hỏi những điều kiện vận hành một cách cực kỳ chính xác.



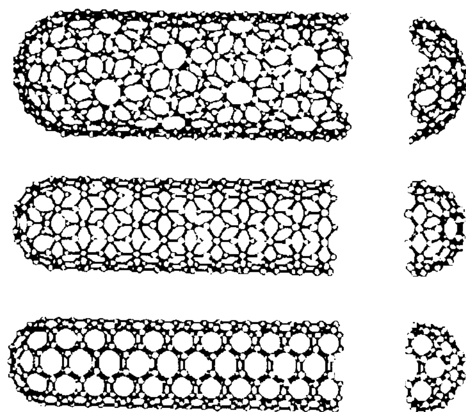
Hình 7.2: Quá trình hình thành của ống than nano. (a) Các hạt xúc tác nano kim loại, (b) Nguyên tố carbon chồng chập phát triển thành ống, đồng thời nâng hạt kim loại lên, (c) Sự hình thành chấm dứt.

Dù là một sản phẩm của cùng một phòng thí nghiệm hay nhà máy, tính chất của ống nano cũng có thể khác biệt tùy theo mảng (batch) sản xuất. Kinh nghiệm của người viết và các cộng sự cho thấy đặc tính của ống than nano thay đổi theo từng mảng (batch) sản xuất mặc dù đã được tinh chế kỹ lưỡng và mua từ một công ty duy nhất. Điều này khiến cho việc xác định tính lập lại (reproducibility) của một thí nghiệm trở nên vô cùng khó khăn. Việc chế tạo ống than nano vẫn còn là một "nghệ thuật đen" (black art), không thể giải thích một cách khoa học mà tùy vào thói quen, kinh nghiệm của người điều hành sản xuất và quy trình sản xuất của nhà máy hay phòng thí nghiệm. Sản phẩm đại trà của ống than nano vẫn chưa có sự đồng nhất về chất lượng vì người ta không kiểm soát hết các chi tiết trong quá trình chế tạo và chưa có một quy trình kiểm soát chất lượng (quality control) mang tính khoa học.

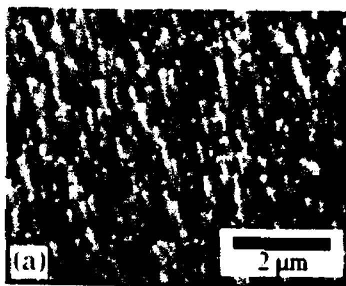
Dù là một "nghệ thuật đen", việc tổng hợp ống nano cũng đạt được một số tiêu chuẩn nhất định. Tùy vào điều kiện chế tạo, chất xúc tác kim loại và vật liệu nguồn, người ta có thể tổng hợp ống nano một vỏ (single-wall carbon nanotube, SWNT), và nhiều vỏ (multi-wall carbon nanotube, MWNT). MWNT là một tập hợp của SWNT giống như con búp bê Nga (Russian doll) (Hình 7.3). Cấu trúc ống cũng có thể chuyển biến dễ dàng tùy vào điều kiện chế tạo (Hình 7.4). Các ống có khuynh hướng hình thành như những thân cây mọc thẳng tạo thành một "cánh rừng" ống nano, hay như một "cánh đồng lúa" (Hình 7.5). Người ta cũng có thể thay đổi điều kiện tổng hợp để chế tạo ống than nano vỏ đôi (double-wall carbon nanotube, DWNT) hay ống có một kích thước và chiều dài nhất định.



Hình 7.3: Một phần của ống than nano nhiều vỏ (MWNT) chụp bằng kính hiển vi điện tử. Khoảng cách giữa hai vỏ là 0,34 nm và đường kính của vỏ ngoài cùng là 6,5 nm [4].



Hình 7.4: Các cấu trúc khác nhau của ống than nano cho ra các đặc tính khác nhau.



Hình 7.5: Một "cánh đồng" ống than nano [5]

Cho đến ngày nay (2009), vẫn chưa có một sự đồng thuận và thống nhất về cơ chế tổng hợp của ống than nano. Đây là một trong những nguyên nhân đưa đến sự không đồng nhất của các mảng sản xuất ở những thời

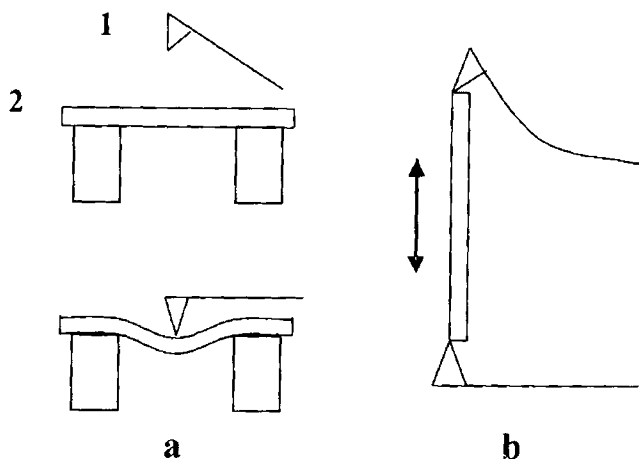
điểm khác nhau. Người ta vẫn chưa biết phản ứng của quá trình tăng trưởng ống theo một cơ chế động học (kinetics) nào; chưa giải thích được tại sao khi hạt xúc tác kim loại nhỏ hơn 1 nm thì ống than nano có khuynh hướng là ống vỏ đơn (SWNT) và khi lớn hơn 2 nm thì là ống nhiều vỏ (MWNT). Và trong quá trình tăng trưởng vỏ của MWNT, nguyên nhân nào tạo ra các vỏ với một khoảng cách giống nhau (0,1 - 0,5 nm) (Hình 7.3)?

CVD một là phương pháp đơn giản, ít tốn kém và thông dụng nhất hiện nay vì nó có thể quy mô hóa (scale-up) gia tăng sản lượng để sản xuất đại trà. Ta chỉ cần lò nung cao nhiệt và bình khí cung cấp carbon nguồn là có thể tổng hợp được những ống than nano cơ bản. Tổng hợp ống nano bằng CVD là một thực nghiệm lý tưởng cho sinh viên năm thứ nhất. Hiện nay (2009), giá cho SWNT và DWNT tinh chế vẫn còn rất cao ở mức 500 đô la/g. MWNT dễ tổng hợp hơn SWNT nên giá ở mức 100 đô la/g cho loại chất lượng cao và trên dưới 1 đô la/g với chất lượng trung bình. Gần đây Mitsui (Nhật Bản) và nhiều công ty khác tại Mỹ, Trung Quốc có thể sản xuất vài trăm tấn MWNT/năm cho nhu cầu công nghệ với giá 100 đô la/kg.

Độ cứng (stiffness) hay là mô-đun Young (Young's modulus) là một thông số cần đề cập trước tiên khi nói đến cơ tính một vật liệu. Nó liên quan đến độ bền (strength) và độ dai (toughness). Mặc dù là một lượng vĩ mô (macroscopic quantity) nhưng độ cứng bị chi phối trực tiếp bởi các loại liên kết hóa học (chemical bonding) của vật liệu.

Liên kết cộng hóa trị (covalent bond) là liên kết bền nhất so với các nối khác như nối ion, nối hydrogen và nối van der Waals. Liên kết trong kim loại và ceramic (gốm sứ), kim cương, phần lớn là cộng hóa trị nên độ cứng rất cao. Trong vật liệu polymer, các liên kết là một hỗn hợp của nối cộng hóa trị, nối ion, nối hydrogen, nối van der Waals nên độ cứng nhỏ hơn vài trăm lần. Độ cứng của ống than nano rất cao vì tùy thuộc vào nối cộng hóa trị sp^2 (nối σ).

Trong trải nghiệm đời thường, ta thường phỏng đoán độ cứng hay độ bền một vật bằng cách bẻ cong hay kéo. Từ những kinh nghiệm này, cách đo độ cứng và độ bền của vật liệu khối đã được chuẩn hóa và thông dụng trong các phòng thí nghiệm với các loại máy đo cơ tính (uốn, bẻ, kéo, ép) chế tạo bởi công ty Instron hay Shimadzu. Trong trường hợp đo một ống than nano (nghĩa là một phân tử), phương pháp cũng không thay đổi nhưng dụng cụ phải ở cấp độ nanomét. Yu và các cộng sự [6] đưa ra một phương pháp đầy sáng tạo bằng cách dùng đầu dò của AFM (atomic force microscope, kính hiển vi lực nguyên tử) để kéo hoặc uốn cong ống nano, định lượng độ cứng và độ bền của một ống than nano (Hình 7.6). Đầu dò AFM có mũi cực nhọn với đường kính vài nanomét tương đương với đường kính ống nano. Quá trình định lượng cơ tính của ống than nano với đầu dò AFM được quan sát bằng kính hiển vi điện tử.



Hình 7.6: Dùng đầu dò AFM (1) để đo cơ tính ống nano (2). (a) Bẻ cong và (b) Kéo thẳng.

Cách đo độ cứng và độ bền (tensile strength) cũng đã gây nhiều tranh cãi vì kết quả cho một loạt trị số khác nhau (Bảng 1). Lý do là sự khác nhau trong cách đo đạc và phẩm chất vật liệu tùy phòng nghiên cứu. Nói một cách chính xác hơn, điều kiện thí nghiệm chỉ khác nhau đôi chút cũng đủ làm cấu trúc khác nhau. Ngoài ra còn sự khác nhau về kích thước của ống, các khuyết tật cấu trúc và chất tạp trong quá trình sản xuất làm thay đổi các trị số cơ tính. Ta cũng nên chú ý là trị số cơ tính trong Bảng 1 là của một ống nano. Sai số của sự đo đạc ở thứ nguyên nano cũng là một nguyên nhân đưa đến sự khác nhau về kết quả.

Bảng 1: Cơ tính và mật độ của các loại sợi.

Vật liệu	Độ cứng (GPa)*	Độ bền (GPa)**	Độ căng (%)***	Mật độ (kg/m^3)
Thép	203	0.6	-	7.800
Nhôm	75	0.075	1.0	2.600
Sợi carbon# (HS)	240	6.4	1.8	1.800
Sợi carbon #(HM)	310	3.5	-	1.900
Sợi carbon #(UHS)	825	-	-	1.900
Sợi aramid (Kevlar)	180	3.5	3.0	1.440
Sợi thủy tinh (loại E)	76	3.5	4.7	2.900
Sợi thủy tinh (loại S)	96	4.8	-	2.900
Ống than nano	~ 1000	80 - 150	-	1.400
Poly(methyl methacrylate)	2,5	0,06	0.1 - 1	1.200

GPa : giga (G) pascal (Pa), 1 GPa = 10^9 Pa. Pa (= N/m^2) là lực trên một đơn vị diện tích.

**Độ cứng (stiffness) còn gọi là mô-đun Young (Young's modulus).*

***Độ bền ở điểm đứt (stress at break).*

****Độ căng ở điểm đứt (strain at break).*

Tham khảo [3].

Tuy nhiên, cũng như Bảng 1 cho thấy, dù các trị số khác nhau nhưng cơ tính của ống than nano nổi bật so với thép và các loại sợi gia cường (reinforcing fibres) hiện có trên thương trường. Nếu ta lấy trị số 1.000 GPa cho độ cứng và 100 GPa cho độ bền, ta thấy ống than nano cứng hơn thép 5 lần, bền hơn thép 160 lần nhưng lại nhẹ hơn thép gần 6 lần. Có thể nói, ống than nano có cơ tính cao nhất so với các vật liệu người ta biết từ trước đến nay.

Để có một ý tưởng về sức bền siêu việt này, ta hãy làm một vài thí nghiệm tưởng tượng. Giả dụ ta có thể phóng đại ống than nano thành loại ống có đường kính vài cm, thì ta có thể làm được gì? Với độ bền 100 GPa, nếu ống than có độ lớn cỡ cây bút chì, thì ống có thể treo vật nặng 1 triệu kg. Nghĩa là, treo 5 chiếc máy bay Jumbo 747 mỗi chiếc nặng 200.000 kg, hay 20 chiếc xe tăng mỗi chiếc 50.000 kg (Phụ lục a)!

Tơ nhện là một loại sợi bền nhất trong các loại sợi thiên nhiên lẫn nhân tạo. Một chú ruồi nhặng bay hết tốc độ vẫn không thoát khỏi lưới nhện. Giáo sư Ray Baughman (University of Texas, Mỹ) cho biết ống than nano có cơ tính tương tự như tơ nhện [7]. Phóng đại việc "ruồi mắc lưới

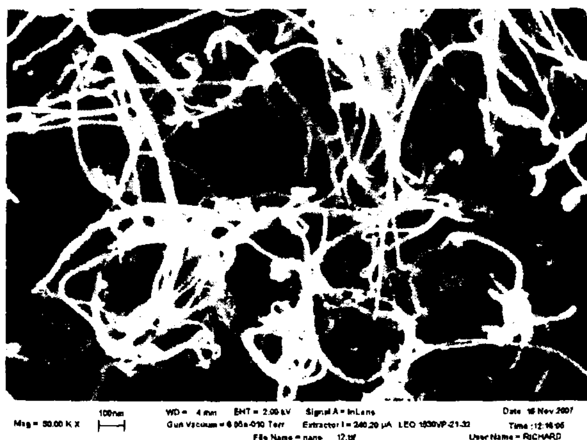
nhện" thành một sự kiện đời thường, con ruồi bây giờ là chiếc 747 nặng 200.000 kg đang thong dong bay với tốc độ 1.000 km/h, liệu ống than nano có thể kéo dừng lại chiếc máy bay hay không? Theo sự tính toán đơn giản dùng cơ tính tiêu biểu trong Bảng 1 và phóng đại ống nano thành "dây thừng" có đường kính 10 cm, một "mạng nhện" 10 dây ngang, 10 dây dọc, mỗi dây dài 20 m sẽ kéo chiếc máy bay dừng lại (Phụ lục b). Một chiếc máy bay 747 bay ở vận tốc 1.000 km/h có sức công phá mãnh liệt, dễ dàng làm sập tòa nhà chọc trời như ta đã thấy trong sự kiện 11/9. Khả năng kéo chững lại chiếc máy bay bằng lưới ống than nano, ít ra trên phương diện tính toán, cũng đã chứng tỏ một cái gì rất phi thường của vật liệu này.

Xin nhấn mạnh đây chỉ là thí nghiệm tưởng tượng khi ống nano được phóng đại và giữ nguyên cơ tính siêu việt của nó. Trên thực tế, ta phải xe sợi (spinning) hoặc bện thành dây thừng từ những ống nano li ti để thực hiện thí nghiệm thật. Tiếc rằng, như sẽ được đề cập ở phần kế tiếp, kỹ thuật hiện nay chưa chế tạo được sợi ống than nano có cơ tính tuyệt vời của các ống nano tạo thành.

7.4 Gia cường

Gia cường các loại polymer/epoxy là một đề tài nghiên cứu quan trọng trong các ứng dụng công nghiệp từ nhiều thập niên. Việc triển khai composite giữa polymer/epoxy và ống than nano là một hướng đi tất yếu trong lĩnh vực gia cường. Như những trải nghiệm hằng ngày cho ta biết

những đồ gia dụng polymer (plastic) rất tiện lợi vì giá rẻ, dễ chế tạo, nhẹ nhưng giòn, dễ gãy nứt. Bảng 1 cho thấy cơ tính của một polymer tiêu biểu thông dụng, poly (methylmethacrylate), một loại plastic trong suốt như kính, chỉ cần 1 % ống than nano cũng đủ làm tăng cơ tính của polymer nhiều hơn 5 lần. Cần phải nhấn mạnh rằng cơ tính của ống than nano trong Bảng 1 là của một ống riêng lẻ (tức là 1 phân tử). Trên thực tế, ống than nano không hiện hữu từng ống một mà nhiều ống xoắn vào nhau thành những cụm hay bó (Hình 7.7). Trong quá trình sản xuất, sự kết tập của ống thành cụm hay bó xảy ra một cách tự nhiên vì ống có diện tích bề mặt rất lớn nên lực van der Waals tạo ra sức hút rất hữu hiệu giữa các ống. Tiếc rằng, độ cứng (mô-đun Young) của những cụm này chỉ bằng 1/10 và độ bền lắm lúc chỉ còn 1/100 trị số của các ống nano tạo thành.



(a)



(b)

Hình 7.7: Sự kết tập của ống than nano do lực van der Waals trong trạng thái cụm (a) và bó (b) (ảnh của tác giả).

"Cụm tóc rối" hay bó ống nano thật ra là những hạt ở kích cỡ micromét và việc gỡ rối cho ra từng ống riêng lẻ để tận dụng tối đa cơ tính của ống than nano là một trong những công trình nghiên cứu quan trọng. Các cụm ống than nano được cho vào dung dịch nước chứa chất hoạt tính bề mặt và sau đó được đặt vào máy siêu âm [8]. Sự rung phát ra từ máy siêu âm và tác dụng của chất hoạt tính làm giảm sức căng bề mặt gỡ rối các cụm ống. Nhưng phương pháp này mang một nhược điểm là có khuynh hướng cắt ngắn hay gây khuyết tật cấu trúc trên các ống nano, đưa đến việc giảm thoái cơ tính của ống.

Ngoài ra, tàn dư của chất hoạt tính bề mặt trên ống nano trở thành chất tạp làm giảm tác dụng gia cường của ống.

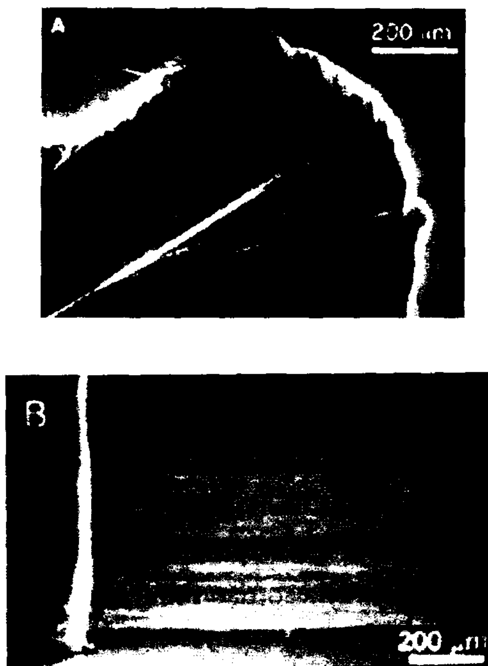
Sự thành bại của composite giữa polymer và ống than nano tùy thuộc vào cách tinh chế, gỡ rối và phân tán của các cụm và bó ống nano [9]. Việc sử dụng siêu âm cho một số thành quả nhất định, nhưng sự gia cường vẫn chưa đạt đến trị số như lý thuyết đã dự đoán. Điều này chứng tỏ sự gỡ rối và phân tán ống nano vẫn chưa đạt đến mức mong muốn. Các phương pháp khác nhau như phay (milling), trộn (blending) với các chất hoạt tính bề mặt hay với phân tử DNA đã được khảo sát để tối ưu hóa sự gỡ rối và phân tán [10]. Cho đến nay (2009), chưa có một phương pháp hữu hiệu nào để tách các ống than nano hoàn toàn thành những ống riêng lẻ. Ngoài ra, bề mặt ống nano được gắn với các nhóm chức (functional group) thích hợp để tạo liên kết cộng hóa trị giữa chất nền và ống nano nhằm gia tăng sự gia cường đến mức tối đa.

Một phương pháp khác tận dụng cơ tính của ống nano cho ứng dụng gia cường là xe sợi (spinning). Giáo sư Ray Baughman và các cộng sự là những chuyên gia xe sợi ống nano với những kỹ thuật hàng đầu trên thế giới. Trong bài báo cáo ngắn với tựa đề "*Super-tough carbon nanotube fibres*" (Sợi ống than nano siêu dai) [7], Baughman cho biết sợi ống than của nhóm ông có độ dai (toughness) cao hơn thép, sợi Kevlar và tương đương với tơ nhện; được biết, tơ nhện có độ dai cao nhất trong tất cả loại tơ sợi. Như vậy, sợi Baughman có khả năng làm áo giáp chống đạn rất tốt.



Nhưng dù nhóm Baughman đã tạo được sợi ống nano siêu dai, độ cứng và độ bền vẫn chưa đạt đến trị số của ống nano (độ cứng, độ bền và độ dai là ba khái niệm khác nhau). Tương tự như "cụm tóc rối", độ cứng của sợi ống nano chỉ là 80 GPa (bằng khoảng 1/10 của một ống) và độ bền là 1,8 GPa (gần 1/100 của một ống) (Bảng 1) [7].

Nhóm Baughman tiếp tục triển khai sợi ống than nano bằng phương pháp trực tiếp kéo sợi từ "cánh đồng" ống nano [11]. Với phương pháp này, những bó ống nano xoắn xuýt, chồng chéo sẽ được kéo thẳng ra và tạo thành sợi có đường kính 2 μm (Hình 7.8A). Phương pháp kéo của nhóm Baughman còn có thể tạo ra mạng lưới ống nano thật mỏng và trong suốt với độ bền khá cao (Hình 7.8B) [12]. Hiện tại, phương pháp tạo sợi và mạng có cơ tính đạt đến trị số của từng ống than cấu thành vẫn còn là một thách thức lớn. Tại sao lại có sự khác biệt to lớn giữa cơ tính sợi/mạng ống nano và ống nano tạo thành? Đây là một vấn đề nổi cộm trong lĩnh vực gia cường và màn bí mật của nó vẫn chưa được vén mở.



Hình 7.8: (A): Kéo sợi và (B): Kéo mạng từ "cánh đồng" ống than nano.

7.5 Vật liệu chống rung

Các tòa nhà cao tầng cần có thiết kế chống chấn động gây ra bởi động đất. Máy bay, tàu thủy, xe hơi cần những vật liệu chống rung để giảm tiếng ồn trong khoang và tránh sự gãy đứt bất thần xảy ra bởi hiện tượng mỏi (fatigue). Bệ phóng tên lửa trên phi cơ chiến đấu hay tàu chiến cần thiết bị chống rung để gia tăng độ chính xác truy lùng và nhắm mục tiêu. Chân vịt tàu ngầm cần được thiết kế với vật liệu giảm rung để duy trì sự thao tác trong im

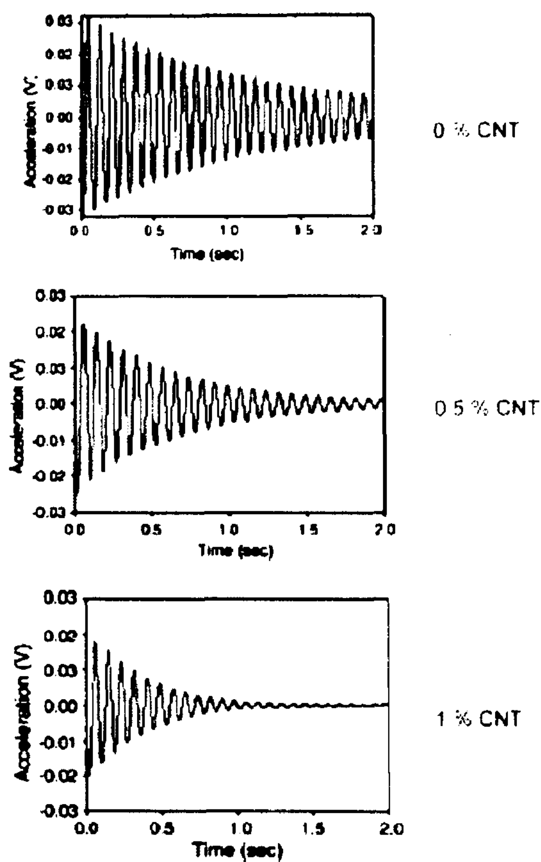
lìm và sự sống còn của chiếc tàu. Cán vợt tennis cũng cần vật liệu chống rung để gia tăng kỹ năng chơi bóng và sức khoẻ của vận động viên. Sự chống hoặc giảm rung của ống than nano cho thấy một tiềm năng ứng dụng cực kỳ quan trọng từ các công trình xây dựng đến cây vợt tennis.

Đã có những phương pháp xử lý rung qua sự kết hợp của các vật liệu mang tính đàn nhớt (viscoelastic), đàn hồi, từ tính, tính áp điện (piezoelectric), các loại chất lỏng điện lưu biến (electro-rheological) hay từ lưu biến (magneto-rheological) (chất lỏng có khả năng gia giảm một cách thuận nghịch độ nhớt dưới ảnh hưởng của điện trường hay từ trường). Nguyên tắc của sự chống/giảm rung là vật liệu phải mang một cơ chế hấp thụ năng lượng rung và cơ chế này khác nhau tùy vào đặc tính của vật liệu. Những vật liệu trên có khả năng hấp thụ năng lượng rung rất hiệu quả nhưng khi kết hợp chúng vào một hệ thống (thân tàu, thân máy bay, thân xe, bệ phóng tên lửa, chân vịt tàu ngầm, máy móc...) thì có nhiều bất tiện trong vấn đề thiết kế xảy ra. Những vướng mắc này trở nên một chướng ngại cho việc hiện thực hóa thiết bị chống rung.

Giáo sư Pulickel Ajayan (Rensselaer Polytechnic Institute, Mỹ) là một người tiên phong trong các nghiên cứu về nanocomposite chứa ống than nano trên hai thập niên qua. Gần đây, nhóm nghiên cứu của ông đã xác nhận đặc tính chống rung của ống than nano [13-15]. Nhóm Ajayan đã chế tạo một phim nano dày 0,05 mm (50 µm) chứa ống than nano nhiều vỏ (MWNT). Mặc dù rất

mỏng nhưng phim này có tác dụng chống rung rất hiệu quả. MWNT hấp thụ và tiêu tán (dissipation) năng lượng rung qua sự biến dạng (deformation) của những cụm ống nano trong phim và trượt (shear) lên nhau. Ta thấy rõ phim MWNT là một hệ thống động, nhận năng lượng rung và tiêu tán nó bằng những biến đổi nội tại.

Một nhóm nghiên cứu khác của giáo sư Wang [16] đã dựa vào kết quả của nhóm Ajayan để chế tạo một composite giữa epoxy và ống than nano vỏ đơn (SWNT). Composite này có tiềm năng ứng dụng rất cao vì chỉ chứa một lượng nhỏ SWNT (0,5 - 5 %). Hình 7.9 cho thấy sự giảm rung rất hiệu quả, mặc dù lượng SWNT rất ít. Cơ chế hấp thụ và tiêu tán năng lượng rung là do sự di động trượt của ống nano và cọ sát với chất nền. Như vậy theo một logic đơn giản, muốn có sự giảm rung hiệu quả thì ta cần bề mặt tiếp xúc giữa ống nano và chất nền thật rộng và độ cứng thật cao. Muốn thực hiện được điều này thì đường kính của chất độn (filler, trong trường hợp này là ống nano) phải thật nhỏ (Phụ lục c). Như đã trình bày (Bảng 1), ống than nano có độ cứng siêu việt. Trong các loại ống than, SWNT là một loại có đường kính nhỏ nhất (vài nanomét) so với ống nano vỏ đôi hay nhiều vỏ (> 5 nm). Vì vậy, dùng SWNT trong composite là một lựa chọn hợp lý. Ta có thể mường tượng SWNT có tác dụng như một cây kim cứng trượt tới lui khi bị rung. Sự trượt khó có thể xảy ra khi vật liệu quá mềm và điều này có thể lý giải được qua những trải nghiệm thường ngày.



Hình 7.9: Độ rung giảm nhanh khi SWNT gia tăng từ 0 đến 1% trong composite.

Một điều thú vị có sự khác nhau giữa composite ống nano cho sự gia cường và sự chống rung. Trong khi ở

composite gia cường cần liên kết cộng hóa trị giữa ống nano và chất nền để sự gia cường có hiệu quả tối đa, thì ngược lại ở composite chống rung, liên kết giữa ống nano và chất nền phải yếu hoặc không liên kết để có sự trượt và cọ sát xảy ra. Các composite chứa sợi thủy tinh, sợi aramid (Kevlar) hay sợi carbon không có đặc tính chống rung vì đường kính sợi ở cấp micromét, vài ngàn lần to hơn ống nano và chưa đủ cứng để sự trượt xảy ra khi rung.

Composite giữa polymer và ống than nano vẫn còn trong giai đoạn thí nghiệm. Ta cần phải đợi thêm một thời gian nữa để "gỡ rối" ống nano và có một thương phẩm composite ống nano thay thế các composite "cổ điển" gia cường bằng các loại sợi thủy tinh, Kevlar hay carbon. Ta có thể hy vọng composite ống nano tương lai sẽ cho nhiều đặc tính như độ cứng, dẫn điện, dẫn nhiệt, chống rung và hiệu quả "tàng hình" cho các ứng dụng quân sự.

7.6 "Bắc thang lên hỏi ông trời"

Cơ tính tuyệt vời của ống than nano làm bừng sống giấc mơ "cái thang không gian" (space elevator) của nhiều nhà khoa học và hiện thực hóa những điều tưởng tượng của các tác giả tiểu thuyết khoa học viễn tưởng. Người viết chợt nhớ đến câu chuyện "*Cu Jack và dây leo đậu*" (Jack and the Beanstalk), kể chuyện hạt đậu nở ra thành dây leo to bằng cổ thụ xuyên thủng trời xanh, mà hằng đêm người viết vừa đọc vừa vẽ vời tô điểm để đưa các con vào giấc

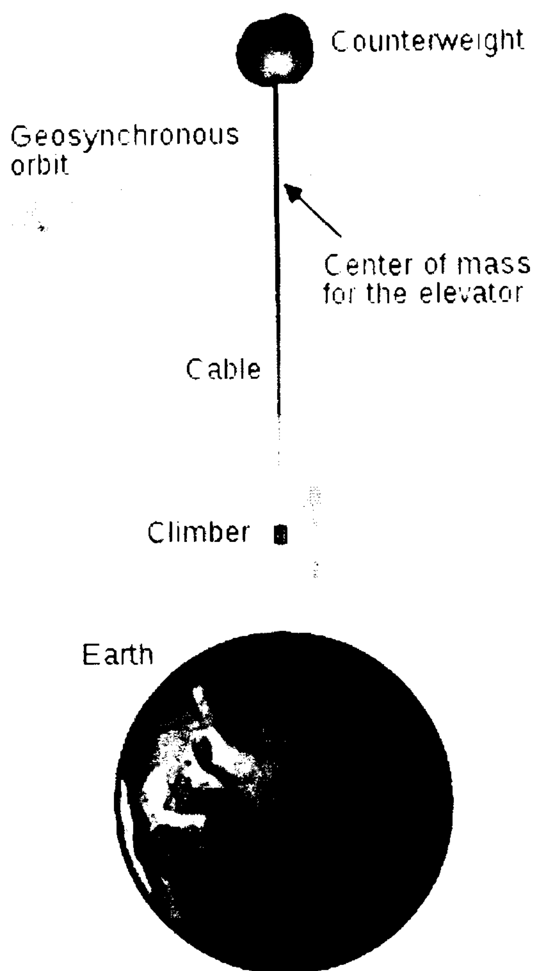
ngủ. Giấc mơ "thang trời" cũng đã xuất hiện cách đây hàng ngàn năm. Trong kinh Sáng Thế (Genesis), Jacob nằm mơ thấy cái thang nối liền quả đất và trời, có những thiên thần nhộn nhịp lên lên xuống xuống.

Cũng cái chuyện leo lên trời, người viết lại nghĩ đến cụm từ "bắc thang lên hỏi ông trời", thỉnh thoảng xuất hiện trong thi ca bình dân. Dân ta thường thắc mắc những chuyện không đâu nhưng lại không tìm ra câu trả lời, nên muốn "bắc thang lên hỏi ông trời". Hay có những kẻ lãng mạn hơn muốn bắc thang lên cung Nguyệt tìm gặp Hằng Nga. Vào Google đánh vào cụm từ này, hàng loạt câu hỏi "giải đáp tâm tình", vấn kế ông trời được đặt ra, chẳng hạn có người viết rằng: *"Bắc thang lên hỏi ông trời. Sao cho con lấy những người con yêu. Ối dzời mày chớ có liều. Lấy nhiều tàn mạt tiêu điều nghe con!"*... Đại loại như thế. Dân ta chỉ nghĩ chuyện gặp ông trời nhưng không ai nói đến phương tiện hay cách làm cái thang. Có lẽ nó lắm vẻ hoang đường nên dân ta thực tế không cần thiết phải bàn nhiều chăng?

Tuy nhiên, ý tưởng làm cái thang trời đã manh nha vào cuối thế kỷ 19 từ ý tưởng của một nhà khoa học người Nga, Konstantin Tsiolkovsky. Công trình cao nhất thời đó là cái tháp Eiffel tại Paris, ông nhìn tháp nghĩ đến chuyện làm cái thang không gian. Như Einstein từng nói, sự tưởng tượng đưa con người đi khắp tất cả mọi nơi. Cái thang không gian xem chừng như là chuyện không tưởng và ngoài truyện đồng thoại "*Dây leo đậu*" nó đã là đề tài hấp dẫn trong những quyển tiểu thuyết khoa học viễn tưởng.

Nhưng trên quan điểm khoa học, việc xây dựng thang không vi phạm một quy luật vật lý nào, nếu con người có khả năng thực hiện và sở hữu một vật liệu thật bền chắc.

Vậy cái thang trời cần phải cao bao nhiêu thì mới... đụng trời? Tính ra con số thì phải cao đến 100.000 km, 20 lần dài hơn Vạn Lý Trường Thành, gấp hai lần xích đạo của quả đất. Để có một sự so sánh ta hãy tham khảo vài con số, máy bay dân sự bay ở độ cao 10 km (cao hơn đỉnh Everest khoảng 1 km), các vệ tinh truyền thông, thời tiết, trinh sát bay ở độ cao vài trăm đến vài chục ngàn km và khoảng cách từ quả đất đến mặt trăng là 380.000 km. Cái thang không gian sẽ lơ lửng giữa trời nhưng nó không cụp xuống, vì ở đỉnh thang được đặt một khối đối trọng (counterweight) nặng 80 tấn sao cho trọng tâm thang cách mặt đất khoảng 36.000 km (Hình 7.10). Thang sẽ là một dải băng rôn của ống than nano. Dải băng rôn than nano lúc nào cũng bị căng do hai lực: (1) lực kéo xuống hướng về mặt đất do trọng lực và (2) lực hướng lên do lực ly tâm tác động lên khối đối trọng gây ra bởi sự quay của quả đất. Hãy tưởng tượng ta quay một viên đá ở đầu một sợi giây. Chiếc xe (climber) chuyên chở bám vào thang chạy lên xuống như những thiên thần trong giấc mơ của Jacob, mang theo người, dụng cụ làm việc, các loại tải trọng (payload) như vệ tinh để thả vào không gian.



Hình 7.10: Khái niệm của thang không gian. Earth: trái đất, Climber: xe đi lại, Cable: băng vận chuyển, Center of mass: trọng tâm của hệ thống thang, Counterweight: đối trọng (Nguồn: Wikipedia).

Cơ tính ưu việt của ống than nano đã trở thành một kích thích tố thúc đẩy mạnh việc xây dựng cây thang vạn lý. Những cuộc hội thảo về thang không gian được tổ chức thường xuyên đã thu hút hàng trăm khoa học gia và kỹ sư toàn thế giới mỗi lần họp mặt. Những tin tức về nghiên cứu liên tục xuất hiện trên báo chí và các phương tiện truyền thông có lẽ vì sự táo bạo, nửa hiện thực nửa viễn tưởng của nó. Tuy nhiên, đối với một số nhà khoa học đây là công trình nghiêm túc, không phải chuyện đùa viễn tưởng phí phạm tiền thuế nhân dân!

Nếu thành công, việc phóng vệ tinh vào không gian sẽ giống như ta đứng trên ban-công mở lồng thả chim. Phí tổn để phóng một vật thể vào không gian bằng tên lửa hay tàu không gian con thoi (space shuttle) là 100.000 đô la cho mỗi 0,5 kg. Dùng thang không gian, phí tổn sẽ giảm xuống còn 100 đô la, tức 1.000 lần ít hơn, tương đương với dịch vụ giao hàng nhanh của FedEx. Tàu con thoi có thể bị trục trặc nổ tung khi bay vào không gian cũng như có thể bốc cháy khi trở về quả đất nếu bay lệch góc khi vào khí quyển. Theo chuyên gia, thang không gian sẽ an toàn hơn. Khi ra ngoài không gian, không còn ảnh hưởng trọng trường, chiếc xe bị lực ly tâm tác động và như được chắp cánh thiên thần có thể leo với vận tốc 30.000 km/h và khi gần đến mặt đất sẽ lên xuống nhẹ nhàng với tốc độ giảm đến 20 km/h. Ngoài việc "thả" vệ tinh, có một ý nghĩ cực kỳ điên rồ của các chuyên gia Mỹ cho rằng thang không gian là phương pháp rẻ tiền và thoải mái nhất để "chôn" các chất thải hạch nhân bằng cách tống khứ tất cả vào vũ trụ!

Theo sự tính toán sơ khởi dùng sức bền là 100 GPa và mật độ 1.400 kg/m^3 (Bảng 1), ống than nano thỏa mãn điều kiện bền chắc cho vật liệu thang không gian. Về hình dạng của thang, có người bảo chỉ cần tạo một dải ống than nano bề ngang 1 m mỏng như mảnh lụa đào, rồi thả vào không gian vô tận. Nhưng để có sự bền chắc tối đa, phân bố ứng suất (stress) phải giống nhau trên toàn dải băng rôn ống than nano; bề ngang phải cực tiểu trên mặt đất và cực đại ở điểm cao 36.000 km (trọng tâm của dải băng rôn). Theo tiến sĩ Nicola Pugno [17], tỷ số giữa bề ngang cực đại và cực tiểu là 10^{33} cho thép và 2,6 x 10^8 cho Kevlar! Hai con số quá to và không tưởng cho việc thiết kế. Tuy nhiên, tỷ số này chỉ là 1,9 (cực tiểu 1 m trên mặt đất và 1,9 m ở độ cao 36.000 km) cho ống nano. Như vậy, đề nghị "dải lụa đào" bề ngang 1 m thả vào không gian tạm thời chấp nhận được vì rất gần với hình dạng tối ưu. Thật là một điều đáng mừng và thêm một lần nữa, ống than nano vượt qua một thử thách khác.

Nhưng cái nồng nhiệt ban đầu từ từ bốc hơi khi những đòi hỏi khe khắt hơn xuất hiện. Những chi tiết này đã được trình bày trong bài viết xuất sắc của tiến sĩ Nicola Pugno với tựa đề "*Space elevator: out of order?*" (Cái thang máy không gian: hỏng rồi chăng?) [17]. Theo Pugno, sự lo lắng của ông có một cơ sở khoa học chắc chắn. Ông áp dụng "cơ học gãy đứt" (fracture mechanics) ở mức phân tử để tính toán độ bền của ống than nano. Có thật hay không "Cái thang máy không gian: hỏng rồi chăng?". Con số tuyệt vời 100 GPa cho độ bền và 1.000 GPa cho độ cứng là

cơ tính của một ống than nano toàn bích không có khuyết tật cấu trúc (structural defect). Tuy nhiên, nếu 1 ống than nano chỉ cần mất đi 1 nguyên tử carbon, thì ống sẽ mất ngay 30 % độ bền. Điều này ảnh hưởng rất lớn đến việc thiết kế thang không gian. Dù các nhà khoa học có thể tạo ra ống than nano lý tưởng, 100 % không khuyết tật, sự va đập ngoại vật trong lúc sử dụng và thao tác cũng gây vết tì, trầy xước. Những yếu tố gây tác hại trong khi sử dụng như sấm sét đánh vào, sự dao động bởi những trận cuồng phong gây ra hiện tượng mỏi (fatigue) ở hạ tầng khí quyển, vẫn thạch vũ trụ va đập vào thang, tia tử ngoại ngoài không gian là nguyên nhân nghiêm trọng gây ra sự gãy đứt các liên kết carbon ở mức vi mô cho đến những tì vết ở mức vĩ mô.

Ngoài ra, như đã đề cập ở phần trên, hiện nay những sợi vật liệu tạo từ ống than nano chỉ có độ cứng (mô-đun Young) bằng 1/10 trị số của ống than tạo thành. Và dựa trên kết quả lý thuyết, khi độ bền chỉ còn 10 GPa thì tỷ số bề ngang cực đại và cực tiểu của dải ống nano tăng lên 613; 1 m ở mặt đất và 613 m ở độ cao 35.000 km. Một việc trên thực tế rất khó thực hiện. Tệ hơn nữa, độ bền sợi ống than nano của kỹ thuật hiện tại chỉ là 1,8 GPa [7].

Pugno nghĩ như thế nào về "cây leo" ống than nano? Ông kết luận rằng "*Không thực hiện được! Với kỹ thuật hiện tại, không bao giờ!*". Nhưng cũng có ý kiến lạc quan hơn "*Đừng bao giờ nói không bao giờ*" (Never say never) [18]. Công trình thang không gian vẫn tiếp diễn và các triển

khai đạt độ bền tối đa cho sợi ống nano vẫn là đề tài nghiên cứu "nóng". Những nỗ lực làm thang không gian trên thế giới không đâu sôi động bằng Mỹ và Nhật. NASA đã dự trữ vài triệu đô la tiền nghiên cứu cho công trình này. Số tiền không nhiều nhưng cũng là một nỗ lực đáng ghi nhận. Công ty Mỹ, LiftPort, được thành lập chuyên thiết kế thang không gian. Chính phủ Nhật Bản đang dự tính đầu tư vài tỷ đô la. Nhưng có lẽ vì khủng hoảng kinh tế toàn cầu, tạm thời hơn 100 chuyên gia Nhật phải làm công việc khác kiếm tiền để có thể chu cấp kinh phí tiếp tục công trình thang không gian [19].

Trong khi đó các cuộc hội thảo về thang không gian vẫn được tổ chức thường xuyên, các nhà khoa học, kỹ sư, doanh nhân vẫn tiếp tục gặp nhau nói chuyện trên trời. Họ là những chuyên gia nhiệt tình với nghề, đầy ắp niềm tin, mang nhiều hoài bão hay chỉ là một nhóm người sống trong mơ, xa rời thực tại? Thời gian sẽ trả lời.

7.7 Các ứng dụng điện tử

Ống than nano có đường kính từ vài nanomét đến vài chục nanomét nhưng có thể dài đến micromét, thậm chí milimét. Nó lại dẫn điện. Vì vậy, ống nano có thể xem như một dây dẫn điện có đường kính cực nhỏ và có thể xem như dây dẫn điện lý tưởng một thứ nguyên, 1-D (one dimension). Từ điểm xuất phát này các nhà khoa học nghĩ đến các ứng dụng trong điện tử (electronics) hay quang

điện tử (opto-electronics). Hình dạng ống lại đưa đến một tính chất đặc biệt rất quan trọng là sự truyền điện đạn đạo (ballistic conduction). "Đạn đạo" ở đây không liên quan gì đến vũ khí mà chỉ dùng để diễn tả quá trình truyền điện, trong đó điện tử (electron) di động thẳng theo một phương hướng nhất định như tên lửa, không bị vướng mắc và không có sự va chạm đến các nguyên tử của vật liệu. Sự truyền điện thông thường trong kim loại thường gây ra nhiệt vì khi di động điện tử thường xuyên va chạm vào nguyên tử và đó là nguyên nhân của điện trở và nhiệt. Ta có thể mường tượng sự di chuyển "phi đạn đạo" của các điện tử trong kim loại là một con đường ngoằn ngoèo, bá vào người này chạm vào người kia của một người chạy bộ giữa chốn đông người. Truyền điện đạn đạo khác sự truyền điện siêu dẫn là, truyền đạn đạo không có hiệu ứng từ tính Meissner, và khi tắt nguồn điện dòng điện triệt tiêu, nhưng trong chất siêu dẫn dòng điện vẫn tiếp tục hiện hữu [20].

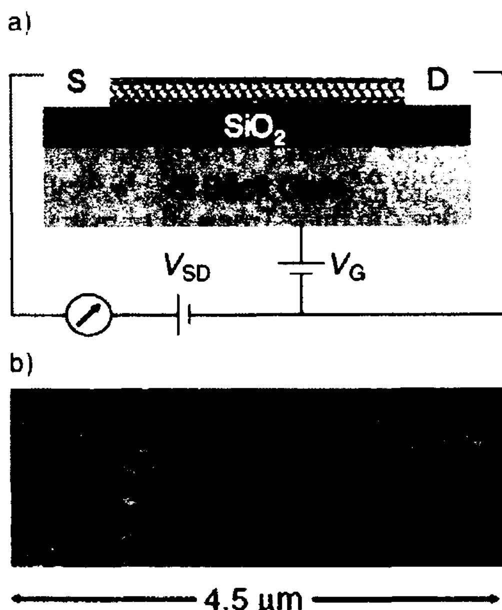
Bằng những thiết kế thí nghiệm tinh vi và sáng tạo, nhóm de Heer (Georgia Institute of Technology, Mỹ) đã xác định sự truyền điện đạn đạo trong SWNT và MWNT [21-22]. Điểm nổi bật rất quan trọng của ống than nano là sự truyền điện đạn đạo có thể xảy ra ở nhiệt độ bình thường, trong khi nhiều vật liệu khác hiện tượng này chỉ xảy ra ở nhiệt độ âm vài trăm độ C. Một điểm nổi bật khác là ống than nano có thể tải điện ở mật độ rất cao 10^9 - 10^{10} Ampere/cm^2, hay là 1.000 lần cao hơn đồng [23]. Điều này cho thấy một tiềm năng ứng dụng rất đa dạng trong

lĩnh vực điện tử, quang điện tử khi linh kiện và mạch điện càng lúc càng thu nhỏ đến mức nanomét.

Con người đang ở thời đại của cách mạng tin học. Chiếc máy vi tính, điện thoại cầm tay, máy ảnh kỹ thuật số, màn hình tivi mỏng với độ phân giải cao, iPod, iPhone, và nhiều dụng cụ điện tử khác trở thành những vật không thể thiếu trong một cuộc sống văn minh. Đằng sau những dụng cụ này là một linh kiện điện tử quan trọng gọi là transistor. Và vật liệu làm nên transistor là nguyên tố bán dẫn silicon. Độ lớn, độ mỏng và các chức năng đa dạng của các dụng cụ điện tử, quang điện tử tùy thuộc vào sự thu nhỏ của transistor. Transistor là đầu não hoạt động của các dụng cụ điện tử hiện tại. Khi transistor càng nhỏ, ta có thể gia tăng số transistor làm dụng cụ càng linh hoạt, chức năng càng cao, ứng đáp càng nhanh chóng, kích thước càng mỏng, nhỏ và gọn gàng. Từ những ưu điểm này, sự đòi hỏi thu nhỏ kích thước transistor càng ngày càng mãnh liệt. Trong vòng 40 năm, transistor đã thu nhỏ vài chục triệu lần và giá cả chế tạo một transistor giảm đi một triệu lần. Giá một chiếc máy vi tính thật ra giảm rất nhiều so với tính năng càng ngày càng phong phú của nó. Nếu giá chiếc xe hơi có độ giảm giá giống như transistor thì ngày nay ta có thể mua một chiếc xe hơi với giá vài xu! Hiện nay, transistor "Penryn" do hãng Intel chế tạo từ nguyên tố silicon và hafnium có kích thước 45 nm là transistor nhỏ nhất trên thương trường. Theo luồng chế tạo này, người ta dự đoán rằng transistor silicon với kích cỡ 16 nm sẽ được tung ra thương trường vào năm 2018.

Silicon quả là một vật liệu điện tử tuyệt vời mang đến biết bao điều thoải mái, tiện ích, nâng cao đời sống vật chất và tinh thần của con người. Nhưng cuộc vui nào cũng phải có giây phút chấm dứt. Khi transistor càng nhỏ, dòng điện bị thất thoát càng cao do sự rò điện (leakage) gây ra sự phát nhiệt không cần thiết. Trong tất cả máy vi tính, người ta gắn quạt và bộ phận hút nhiệt để làm giảm nhiệt độ bộ phận xử lý trung tâm (CPU chip), nơi tập trung hàng trăm triệu transistor. Các nhà khoa học và kỹ sư vi mạch có tham vọng thiết kế transistor ở cấp phân tử, mức nhỏ nhất của vật chất. Nhưng transistor phân tử là một linh kiện của vài thế hệ kế tiếp; một viễn cảnh của 20 -30 năm sau. Cái thực thể "nghìn trùng xa cách" chỉ cho ta một cái cảm giác hụt hẫng, nhưng giữa cái xa xăm này và cái transistor silicon ta đang có, là khả năng chế tạo transistor ống than nano.

Đường kính cực nhỏ của ống nano có thể giảm độ lớn của transistor đến kích cỡ vài nanomét. Ngoài ra, đặc tính truyền điện đạn đạo của ống nano sẽ cho những ứng đáp siêu nhanh (ultrafast response). Đại học Công nghiệp Delft (Delft University of Technology, Hà Lan) và công ty IBM đã nghiên cứu transistor ống than nano từ năm 1998 (Hình 7.11).

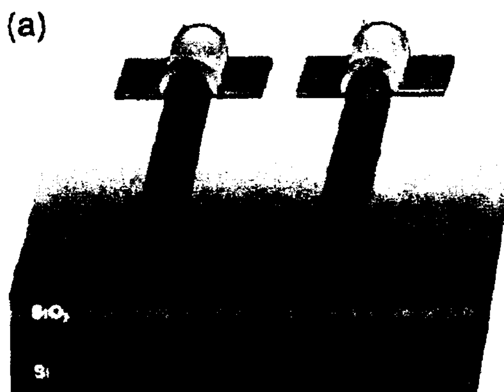


Hình 7.11: Transistor ống than nano. (a) Cấu trúc, S: cực nguồn (source), D: cực máng (drain), Si back gate: cổng silicon. (b): Mặt trên của mẫu transistor với cực S và D là hợp kim Au/Ti được nối với một SWNT bắc ngang [24].

Điều làm ta có thể lạc quan về tương lai của ống than nano là những công ty lớn như IBM vẫn tiếp tục đầu tư vào các nghiên cứu ứng dụng điện tử của ống nano. Silicon không có khả năng thu nhỏ hơn nữa cho việc chế tạo transistor đến cấp phân tử và đây là một điều khẳng định trong cộng đồng nghiên cứu khoa học. Ngành công nghiệp điện tử phải sang trang để có một vật liệu mới và hướng đi mới. Tiến sĩ Phaedon Avouris và các cộng

sự ở công ty IBM gần đây đã viết một bài tổng quan đặc sắc với tựa đề "*Carbon-based electronics*" (Điện tử học dùng carbon) [25], tổng kết những tiến bộ trong 10 năm qua của transistor ống than nano và gần đây của graphene [26]. Nhóm Avouris đã chứng tỏ tiềm năng của ống than nano qua sự thiết kế một mạch logic tích hợp (integrated logic circuit) chứa 10 transistor trên một ống than nano dài 18 µm [27]. Mạch tích hợp đầu tiên này có một độ nhỏ rất ấn tượng là 20 µm hay là 1/5 của đường kính sợi tóc.

Trong việc thiết kế vi mạch, một bài viết của một nhóm nghiên cứu tại Đại học Bắc Kinh (Trung Quốc) xuất hiện trong số mới nhất của tạp chí *Advanced Materials* báo cáo một mạch điện phân tử dùng transistor ống than vỏ đơn (SWNT) và dùng ống than nhiều vỏ (MWNT) cho việc nối mạng (interconnect) thay vì dùng kim loại (đồng, vàng, bạch kim) (Hình 7.12) [28]. Nhóm nghiên cứu này tận dụng được đặc tính truyền điện đạn đạo cho ứng dụng transistor và mật độ tải điện tuyệt vời cho ứng dụng nối mạch và đã chứng tỏ mạch điện phân tử là một việc khả thi mà trong đó ống nano là viên gạch thiết kế cơ bản (building block).



Hình 7.12: Transistor toàn ống nano: hai MWNT song song là cực nguồn (source) và cực máng (drain) nối hai đầu SWNT của transistor.

Sự lựa chọn SWNT làm vật liệu cho transistor và MWNT làm dây "điện" phân tử liên mạng là một quyết định hợp lý, vì SWNT có độ dẫn điện trong vùng bán dẫn như silicon, và MWNT có độ dẫn điện của kim loại. Tuy nhiên, như đề cập ở trên, kỹ thuật tổng hợp ống than nano cho ta "mớ bòng bong" vàng thau lẫn lộn. Cái "mớ bòng bong" SWNT có 2/3 ống bán dẫn và 1/3 còn lại có độ dẫn điện kim loại. Ngoài ra, để tận dụng tính dẫn điện của MWNT, những vỏ bên trong cũng phải truyền điện đồng loạt. Như vậy, ta cần liên kết các vỏ bằng hạt kim loại hay carbide kim loại [29]. Sàng lọc SWNT để tuyển ra các ống nano bán dẫn và liên kết các vỏ của MWNT đang được nghiên cứu và thực hiện nhưng sẽ rất tốn kém trong quá trình sản xuất.

Transitor và liên mạng dùng ống nano của nhóm nghiên cứu Đại học Bắc Kinh là một công cụ phân tử tuyệt vời. Ta đang nhìn thấy tương lai! Tuy nhiên, trên mặt kỹ thuật transistor ống nano vẫn còn nhiều vướng mắc, về mặt giá cả nó chưa phải là một sản phẩm đại trà. Vấn đề kỹ thuật cơ bản vẫn là việc chế tạo chính xác cấu trúc của ống nano. Để có thể là một ứng viên tốt, độ dẫn điện của ống than nano phải ở trong một vùng nhất định với cấu trúc vi mô, kích thước giống nhau. Như đã đề cập ở phần trên, các mảng sản xuất không có sự đồng nhất và chính trong những mảng này lại là một "mớ bòng bong" có một loạt ống nano với hình dáng, cấu trúc, cơ tính, độ dẫn điện, truyền nhiệt khác nhau. Nhưng các nhà khoa học không dễ dàng thối lui. Trong mười năm qua, người ta đã thấy những nỗ lực dồn vào việc tổng hợp các ống nano đồng nhất, chất lượng cao cho các ứng dụng điện tử (xem Bảng 2 ở Phần 7.10). Hơn nữa, các nhà khoa học đã nghiên cứu tính chất tự lắp ráp (self-assembly) của ống nano, một tính chất quan trọng cho việc chế tạo các công cụ điện tử ở cấp độ nanomét.

Một triển khai quan trọng khác đáng ghi nhận là sản phẩm điện tử ống nano của Nantero. Công ty Nantero (Mỹ) (www.nantero.com), một công ty nhỏ chuyên nghiên cứu và thương mại hóa *chip* nhớ (memory chip) hoàn toàn với ống than nano gọi là nano RAM (NRAM). Mục tiêu của Nantero là sẽ dùng NRAM trong máy vi tính, điện thoại, máy chụp ảnh kỹ thuật số và các dụng cụ điện tử khác.

Nantero dự đoán NRAM sẽ có doanh thu 100 tỷ đô la hằng năm, và hiện đang ở giai đoạn mẫu thử (prototype).

Như vậy, liệu transistor và *chip* ống than nano có thể thay thế linh kiện silicon trong vài năm tới và máy vi tính chúng ta đang sử dụng có thể thu nhỏ bằng cục đường cà phê 2 x 2 x 2 cm có bộ nhớ và sức mạnh thao tác tương đương? Không, hiện tại chúng ta vẫn chưa đạt đến trình độ đó. Con đường thu nhỏ transistor bằng ống than nano là một con đường đầy hoa thơm cỏ lạ nhưng hiện nay nó vẫn còn lầy lội và lắm chông gai. Một sản phẩm mới phải có sức cạnh tranh theo tư tưởng thực tế của thương trường là 10 lần tốt hơn và 10 lần rẻ hơn. Kỹ thuật dựa trên silicon có thể thu nhỏ transistor đến 16 nm, và hiện tại chi phí để chế tạo một *chip* vi tính chứa 10^9 (1 tỷ) transistor chỉ vào khoảng 50 đô la. Dùng vật liệu mới thay thế silicon phải cần 20 năm để có một quy trình công nghệ sản xuất đại trà với phí tổn tương đương [30]. Vậy lúc nào thì ống nano có thể chen chân vào thị trường transistor? Một chuyên gia dự đoán là trong khoảng năm 2015. Ta có thể thu nhỏ nhưng lợi nhuận thì sao? Để có lợi nhuận ta cần phải đợi thêm vài thập niên nữa.

7.8 Bộ cảm ứng hóa học và sinh học

Ống than nano có thể dùng trong bộ cảm ứng bị kích thích bởi sóng điện từ (quang), nhiệt, điện, áp suất, lực, hóa chất hay phân tử sinh học (các loại phân tử trong cơ

thể, DNA, enzyme, kháng thể, vi khuẩn, vi-rút...). Những tác nhân kích thích này làm thay đổi đặc tính của ống nano. Sự biến đổi điện trở hay điện dung (capacitance) của vật liệu cảm ứng là hai thông số thường được dùng để truy tìm hay phát hiện tác nhân kích thích. Polymer dẫn điện [31] là một trong những vật liệu được dùng cho mục tiêu này. Ống than nano cũng có một đặc tính tương tự.

Tuy nhiên, vì sự đa dạng trong các tính chất của ống nano, vật liệu này được tận dụng để chế tạo cho những bộ cảm ứng hóa và sinh học (chemical and biological sensors) có thể phát quang. Việc đo đường trong máu là một việc cần thiết cho những người mắc chứng tiểu đường. Tiến sĩ Michael Strano (Đại học Illinois, Mỹ) thiết kế một bộ cảm ứng chứa ống than nano, phát quang khi bị kích thích bởi tia cận hồng ngoại. Tia cận hồng ngoại có thể đi xuyên qua mô mà không gây sự tổn hại đến tế bào nên rất phổ biến trong việc chẩn đoán y học. Ống nano được phủ lên một hóa chất phản ứng với đường glucose. Phản ứng này sẽ làm thay đổi cấu trúc điện tử của ống và khi chiếu tia cận hồng ngoại (bước sóng 700 - 900 nm) thì ống nano sẽ phát quang. Cường độ phát quang càng lớn khi lượng đường càng nhiều. Bộ cảm ứng được cấy dưới da để theo dõi lượng đường mà không cần trực tiếp lấy máu theo phương pháp thông thường.

Công nghệ thực phẩm cũng cần bộ cảm ứng để quản lý phẩm chất của thịt, sữa. Sự rữa thối do vi khuẩn cần phải được phát hiện sớm để tránh ngộ độc thực phẩm. Bộ cảm

ứng hóa và sinh học ống than nano được dùng để kiểm tra độ tươi của thịt hay định lượng chất phụ gia (additives), thuốc sát trùng, diệt cỏ, hóa chất độc hại trong thịt tươi hay thịt biến chế. "Mũi điện tử" ống than nano được nghiên cứu dùng trong quốc phòng và chống khủng bố để "đánh hơi" bom hay vũ khí sinh hóa học giấu trong hành lý, xe hơi, máy bay. Khả năng cảm ứng của ống nano cho một tiềm năng ứng dụng rất rộng lớn.

Một trong những thiết kế của bộ cảm ứng là bộ cảm ứng dùng transistor. Mặc dù transistor ống than nano hiện tại chưa đạt đến trình độ tinh vi thay thế hoàn toàn transistor silicon dùng trong vi tính hay các dụng cụ điện tử cao cấp, nhưng nó thừa khả năng tạo các bộ cảm ứng có độ nhạy thật cao. Hơn nữa, sự thu nhỏ của bộ cảm ứng không có sự đòi hỏi gắt gao như trong vi tính, nên việc triển khai transistor ống nano thành bộ cảm ứng hóa và sinh học trở thành một lĩnh vực áp dụng rộng rãi cho công nghiệp và y học.

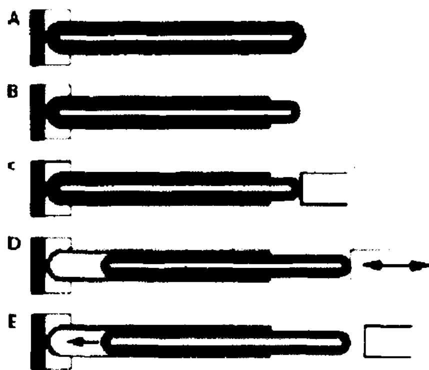
Ống than nano dùng cho bộ cảm ứng được xử lý hóa học bằng cách phản ứng với một hóa chất hay "gắn" trên bề mặt ống nhóm chức (functional group), phân tử sinh học thích hợp để có tác dụng chọn lựa với phân tử cần phải truy tìm. Phân tử này có thể là khí độc hay DNA, protein, enzyme, kháng thể, vi-rút, các loại vũ khí hóa học và sinh học. Độ nhạy của bộ cảm ứng thường được tính theo nồng độ của phân tử chất phân tích với đơn vị "phần triệu" (par per million, ppm) hay là "phần tỷ" (par per

billion, ppb). Trong bộ cảm ứng thông thường, vật liệu cảm ứng là vật liệu khối (bulk) chứa hàng tỷ, tỷ tỷ phân tử. Nhưng vật liệu cảm ứng của transistor chỉ là một ống than nano, tức là một phân tử (Hình 7.11). Hãy tưởng tượng vài phân tử khí độc tác dụng lên hàng tỷ phân tử của vật cảm ứng, như một giọt nước nhỏ vào ly nước, sự thay đổi rất khó phát hiện. Nhưng chỉ cần một phân tử này tác động lên ống nano (nghĩa là phản ứng giữa 2 phân tử) là ta thấy ngay sự thay đổi điện tính của transistor. Bộ cảm ứng transistor nếu được thiết kế hợp lý có thể dễ dàng đạt đến độ nhạy "phần tỷ."

7.9 Các ứng dụng khác

Sự cần thiết của việc định lượng cơ tính ở cấp nano đã khiến những thao tác nano (nano-manupilation) như kéo, bẻ, gắn ống nano có những tiến bộ khả quan. Một trong những thao tác này là việc khảo sát sự liên kết giữa các vỏ của ống than nano nhiều vỏ (MWNT). Cumings và Zettl [32] đã thực hiện một thí nghiệm rất ấn tượng với những thao tác nano trong đó vỏ ngoài cùng được cắt phần đầu để lộ ra vỏ bên trong. Vỏ bên trong được kéo ra vào như động tác "rút kiếm" hay điều chỉnh ống nhòm thiên văn. Sau khi kéo ra, vỏ bên trong được thả tự do và vỏ này sẽ tự động thụt vào do lực hút van der Waals giữa bề mặt vỏ ngoài và vỏ trong (Hình 7.13). Lực hút van der Waals tác động khi hai bề mặt kề cận ở một khoảng cách cực nhỏ. Khoảng cách giữa hai vỏ tiếp cận của MWNT trong

khoảng 0,1 - 0,5 nm (bằng độ lớn của một nguyên tử) (Hình 7.3).



Hình 7.13: Thao tác nano với MWNT. (a) MWNT nguyên trạng, (b) Cắt phần đầu, lộ vỏ bên trong, (c) Gắn với đầu dò, (d) Kéo ra vào và (e) Thả tự do, trở lại vị trí ban đầu (thụt vào) bởi lực van der Waals.

Động tác "rút kiếm" ra vào được này được lặp lại nhiều lần để quan sát sự ma sát và mài mòn ở thứ nguyên nano. Ngoài việc thiết kế một thí nghiệm có một không hai này, Cumings và Zettl đưa ra một kết luận rất quan trọng là ở cấp nano sự ma sát rất ít và do đó sự mài mòn rất nhỏ. Đặc tính này tương tự như các động cơ phân tử sinh học trong cơ thể con người (thí dụ như động cơ phân tử ATPase trong tế bào). Có phải chăng ở cấp nano, dù là nhân tạo hay thiên nhiên, ma sát và mài mòn không còn là yếu tố quan trọng? Sự quan sát của Cumings và Zettl cho thấy

một triển vọng to lớn trong việc chế tạo những động cơ nano nhân tạo có năng suất cao và tuổi thọ lâu dài, trong đó MWNT có thể dùng như ổ trục (bearing) hay một bộ dẫn động (actuator) nano.

Công trình của Cumings và Zettl được nhanh chóng triển khai bởi các đồng nghiệp [33]. Họ áp dụng phương pháp của Cumings và Zettl để "cắt nano" vỏ ngoài cùng, tạo dáng cho MWNT. Lúc thì cắt một đầu, lúc hai đầu, lúc thì cắt phần giữa chừa lại hai đầu v.v... Một kỹ thuật thiết kế vỏ nano (nano-shell engineering) được phát huy triệt để. Sau đó, những ống sẽ được gắn vào nhau dưới kính hiển vi điện tử được phóng đại vài trăm ngàn lần, theo một mô hình mong muốn như trẻ con lắp ráp Lego. Họ không dùng lực cơ để kéo mà dùng lực tĩnh điện hay dùng điện áp để kích hoạt động tác đi ra đi vào của lớp vỏ bên trong. Tùy vào tần số của tác động bên ngoài (thí dụ, tần số của điện áp), động tác ra vào có thể đạt đến hàng tỷ lần trong một giây (Gigahertz). Những ống than nano có hình dạng khác nhau này sẽ là những bộ phận ráp nối tạo ra con robot nano biết đi, biết nhảy, biết rung động. Từ đây đến con robot nano là một hành trình dài, nhưng MWNT với các loại vỏ khác nhau hy vọng sẽ là những viên gạch làm ra động cơ phân tử điều khiển con robot theo ý muốn.

Những tiềm năng khác của ống than nano còn rất nhiều như chế tạo siêu tụ điện (super-capacitor) hay vật liệu cho pin mặt trời. Một số nhà khoa học áp dụng ống nano vào y học. Họ dùng ống than nano như một giàn

giáo (scaffold) để xương phát triển nối liền hai khúc xương gãy. Ống nano có thể xuyên thủng vỏ tế bào và được sử dụng như một ống thông thương để truyền dược liệu trực tiếp vào tế bào. Tất cả những ứng dụng này phải cần ít nhất một thập niên để chính thức đưa vào trị liệu.

Tuy nhiên, ống than nano không phải là một vật liệu sáng tỏa phép mầu, "bách chiến bách thắng"! Có lúc, cộng đồng nghiên cứu khoa học bị khuấy động lên về việc ống nano có khả năng chứa rất nhiều khí hydrogen. Việc tồn trữ hydrogen như một nguồn năng lượng liên quan trực tiếp pin nhiên liệu (fuel cell) và rất thích hợp cho quan niệm năng lượng "xanh". Điều quan trọng là hydrogen cần được chứa một cách an toàn ở mật độ cao. Nếu vấn đề này được giải quyết, việc dùng pin nhiên liệu sẽ có một ảnh hưởng sâu đậm đến mọi ngành công nghiệp, nhất là công nghiệp xe hơi. Thật không gì bằng khi ống nano có thể chứa hydrogen trong cái khoảng rỗng của ống. Nếu ống chứa được 6 - 10% khí hydrogen cho mỗi đơn vị trọng lượng của ống nano thì một cuộc cách mạng sẽ nổ ra trong nền công nghiệp xe hơi. Tính toán ban đầu cho thấy, khả năng chứa đạt đến 60%. Quá tuyệt vời! Nhưng con số này bị cho là sai lầm và thực tế ống than nano chỉ chứa nhiều lắm 1%. Mọi việc nhẹ nhàng chìm vào dĩ vãng.

Một đặc tính khác của ống nano là sự phát xạ trường (field emission). Khi điện thế được áp đặt vào một đầu của ống nano, đầu kia sẽ liên tục phát ra điện tử (electron). Đã có nhiều dụng cụ (thí dụ: ống tia âm cực) có đặc tính

phát xạ trường nhưng ống nano có thể vận hành ở điện thế thấp, phát xạ trong một thời gian dài mà không bị tổn hại. Áp dụng trực tiếp của phát xạ trường là màn hình tivi và vi tính. Đây là một công nghệ mang lại 50 tỷ đô la mỗi năm. Màn hình mỏng tinh thể lỏng đang thống trị công nghệ màn hình, thay thế dần các màn hình ống tia âm cực nặng nề, kềnh càng. Ống nano có thể làm màn hình mỏng hơn nữa, rõ nét và dùng điện 10 lần ít hơn. Các công ty điện tử đã làm mẫu thử (prototype) từ năm 1995 -1998, hy vọng chiếm lĩnh thị trường màn hình nhỏ hơn 5 inches. Nhưng các khuyết điểm của tinh thể lỏng như độ phân giải, hình ảnh mờ khi nhìn góc nghiêng đã lần lượt được giải quyết và vượt qua kỹ thuật ống nano. Nhiều công ty đã bỏ cuộc và hiện nay chỉ còn tập đoàn Samsung (Hàn Quốc) vẫn bám vào ống nano lội ngược dòng!

7.10 Con đường đi đến sản phẩm

Xuất phát từ năm 1991 khi Sumio Iijima tái phát hiện ống than nano thì việc nghiên cứu và triển khai ống than nano đã đi qua 18 năm với số báo cáo khoa học lên đến chục ngàn và hàng ngàn đăng ký phát minh (patent). Việc nghiên cứu triển khai và ứng dụng ống than nano bao trùm hầu như tất cả mọi lĩnh vực trong khoa học, từ vật lý đến sinh y học, từ vật liệu học đến hoá học. Ngay trong ngành vật lý, bóng dáng ống than nano xuất hiện trong các hiện tượng vĩ mô như cơ tính, truyền nhiệt, dẫn điện, cho đến các hiện tượng vi mô, lượng tử như điện tử học,

quang điện tử, quang tử học (photonics). Như một phản ứng dây chuyền, cái ống nano rỗng và dài không ngừng lộ ra những đặc tính kỳ diệu, cái này tiếp nối cái khác, liên tục kích thích sự hiếu kỳ của các nhà khoa học. Chẳng hạn, khi người ta chưa tìm hiểu hết đặc tính truyền dẫn đạn đạo thì đồng thời phát hiện sự phát quang điện học (electro-luminescence) trong ống do sự lượng tử hóa, và khi cắt ống thành những ống nhỏ thì các ống ngắn là những điểm lượng tử (quantum dot). Tiếp đến, những thao tác nano trong việc đo cơ tính đã đưa đến hàng loạt kỹ thuật để tạo ra những con robot nano mà MWNT là bộ phận cấu thành cơ bản.

Mặt khác, từ những khám phá hàn lâm đến một ứng dụng ta lại có một loạt vấn đề cần phải giải quyết để quyết định ống than nano có phải là vật liệu mới thay thế cho vật liệu cũ cho một ứng dụng hiện có, hay một ứng viên sáng giá cho một ứng dụng hoàn toàn mới. Những vấn đề còn tồn đọng như cơ chế tổng hợp các ống nano giống nhau, tinh chế loại bỏ chất tạp, gỡ rối, xe sợi cần phải được giải quyết để có một sản phẩm ống nano đồng nhất, dù đó là một nanocomposite gia cường, bộ cảm ứng, một ứng dụng y học hay là một transistor nano. Ống than nano vô hình trung trở thành người tù vì sự đa dạng của mình. Thêm vào đó, các nhà nghiên cứu hàn lâm phần lớn chỉ dừng lại ở điểm là công bố những bài báo cáo và dùng số lượng bài báo như là một thành tích để tiếp tục tìm kiếm kinh phí cho một đề tài khác.

Nếu gọi là "vật liệu thần kỳ" với những đặc tính kỳ diệu và tiềm năng ứng dụng bao trùm nhiều lĩnh vực khoa học thì không ít người sẽ hỏi rằng ống than nano hiện nay đã có sản phẩm gì trên thương trường. Phải nói là rất ít vì các lý do trên. Những khám phá thú vị của ống than nano giờ đây đã được thâu tóm trong một số thư tịch điển hình là quyển *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structures, Properties and Applications* (Ống than nano: Những đề tài tiên tiến về Tổng hợp, Cấu trúc, Đặc tính và Ứng dụng) [34], dày ngót 700 trang. Nội dung quyển sách phần lớn đề cập rất nhiều đến những thành quả rực rỡ của các nghiên cứu cơ bản hay tiềm năng ứng dụng trong tương lai, rất ít về các sản phẩm. Nhưng điều đáng mừng là phần lớn những công trình nghiên cứu của ống nano đều phát sinh từ động lực ứng dụng. Theo thống kê, hơn 1/3 các báo cáo ống nano đều quan tâm đến ứng dụng. Một cách khách quan, ống than nano - một vật liệu chiếm một phần quan trọng của nền công nghệ nano - không phải không có một tương lai, nhưng các nhà khoa học cần hiểu rõ hơn quá trình chông gai từ khám phá đến thương phẩm, gạt bỏ cái lạc quan "tếu", cần nhiều kinh phí nghiên cứu và nhiều thời gian hơn để tạo ra các sản phẩm giá trị.

Những điều viết ở trên cho thấy ống than nano cho con người một tiềm năng sâu rộng mặc dù việc nghiên cứu vẫn còn nhiều thử thách và khó khăn trập trùng. Nhìn một cách công bằng hơn, các sợi gia cường như sợi Kevlar, carbon "cổ điển" [3], cần đến 30 năm để trở thành một

công nghệ trưởng thành trên thương trường. Việc thương mãi hóa ống than nano vẫn còn nhiều thời gian và đã có những thành quả khả quan. Bảng 2 trình bày động hướng triển khai trong lĩnh vực sản xuất doanh thương, chủ yếu chú trọng nhiều đến các công ty Mỹ. Đây không phải là một bảng đầy đủ nhưng nó biểu thị một thái độ "có thể làm" (can do) của giới doanh thương hay dùng khẩu hiệu thời thượng của Barack Obama là "Yes! We can". Giữa hai ý tưởng tương phản "chốn ấy hang hùm chớ mó tay" và "vào hang hùm mới bắt được cọp con", sự kết hợp giữa khoa học và doanh thương chứng tỏ phong cách của các nhà khoa học và tầm nhìn của các doanh nhân là một thái độ dấn thân "vào hang hùm", và cái "hang hùm" ống nano quả là rất đáng được "mó tay"...

Bảng 2: Nghiên cứu và triển khai của các sản phẩm ống than nano [35]

Công ty	Sản phẩm	Giai đoạn
Ống than nano chất lượng cao cho các ứng dụng điện tử		
CarboLex (Mỹ)	Chế tạo bằng hồ quang hay CVD	Sản xuất
Carbon Nanotechnologies (Mỹ)	Chế tạo bằng CVD	Sản xuất

Carbon Solutions (Mỹ)	Chế tạo bằng hồ quang	Sản xuất
SouthWest NanoTechnologies (Mỹ)	Ống than nano đặc biệt từ CVD	
Thomas Swan (Anh)	Ống than nano sản xuất đại trà từ CVD	Sản xuất
Phim trong suốt		
Battelle Memorial Institute (Mỹ)	Lớp phủ trong suốt	Nghiên cứu
Eikos (Mỹ)	Mực in dẫn điện	Triển khai sản phẩm
Eastman Kodak (Mỹ)	Lớp phủ quang học trong suốt	Nghiên cứu, mẫu thử (prototype)
Unidym (Mỹ)	Phim cho màn hình chạm (touch screen), pin mặt trời, diode phát quang	Triển khai sản phẩm

Linh kiện		
DuPont (Mỹ)	Linh kiện điện tử trong suốt	Nghiên cứu
IBM (Mỹ)	Transistor nano cho vi tính	Nghiên cứu
Intel (Mỹ)	Liên mạng (interconnect)	Nghiên cứu
Motorola (Mỹ)	Bộ cảm ứng hóa và sinh học	Mẫu thử
Nanomix (Mỹ)	Bộ cảm ứng hóa và sinh học	Triển khai sản phẩm
Nantero (Mỹ)	Công nghệ bộ nhớ	Mẫu thử
Samsung (Hàn Quốc)	Màn hình	Nghiên cứu

Bảng 2 cho thấy sự phát triển logic đi từ giai đoạn sản xuất các loại SWNT và MWNT chất lượng cao cho các ứng dụng điện tử, gia cường, đến các mẫu thử của bộ cảm ứng và giai đoạn nghiên cứu các linh kiện điện tử với những đòi hỏi khắt khe hơn. Các ứng dụng xuất hiện tương ứng với quá trình sản xuất từ dễ đến khó, từ áp dụng vĩ mô đến vi mô, từ cơ tính đến điện tử. Sản phẩm đầu tiên của ống than nano nằm trong lĩnh vực gia cường vì sản phẩm

này có nhiều ứng dụng trong đời thường. Là một công ty có đăng ký phát minh đầu tiên về ống nano, từ cuối thập niên 80 của thế kỷ trước, Hyperion Catalyst International (Mỹ) đã sản xuất MWNT ở đơn vị chục tấn hằng năm. Công ty này chế tạo nanocomposite giữa polymer (plastic) và ống nano cho công nghệ xe hơi. Cho đến nay, đây là một sản phẩm ống than nano được phổ cập rộng rãi. Những bộ cảm ứng ống than nano đang được triển khai trên quy mô nhỏ. Công ty Nantero đã tuyên bố việc ra đời bộ nhớ NRAM vào năm 2004 nhưng vẫn còn trong giai đoạn "mẫu thử" (prototype) chưa tung ra thị trường.

Những thành quả này khó xảy ra nếu không có chính sách mang tầm nhìn xa và chiến lược của chính phủ ở những nước tiên tiến. Các cơ quan tài trợ kinh phí nghiên cứu tại Bắc Mỹ, châu Âu, Úc, Nhật Bản, Trung Quốc, Hàn Quốc, Đài Loan đều xem tiềm năng ứng dụng của các đề án công nghệ nano là quốc sách, trong đó ống nano chiếm vị trí hàng đầu. Từ Bắc Kinh đến Berlin, từ Seoul đến Singapore, hàng chục, hàng trăm triệu đô la đã được đầu tư hằng năm vào vật liệu nano nói chung và ống than nano nói riêng. Chính phủ Mỹ có chính sách tài trợ các công ty nhỏ "start-up" như Nantero để biến những ứng dụng ống nano thành thương phẩm. Chính phủ Úc có những chương trình đầu tư bằng cách thiết lập những Trung tâm Ưu việt (Centre of Excellence) và Trung tâm Hợp tác Nghiên cứu (Cooperative Research Centre) với sự tham gia và đóng góp của doanh thương tư nhân, cơ quan nghiên cứu chính phủ và đại học với chính sách nghiên

cứu trải rộng từ cơ bản đến ứng dụng và sản xuất. Tại Đài Loan, Viện Nghiên cứu Khoa học Công nghiệp (Industrial Technology Research Institute) được thiết lập với mục đích là thương phẩm hóa các vật liệu nano.

7.11 Lời kết

Từ phòng thí nghiệm đến nhà máy sản xuất, và xa hơn nữa là sàn chứng khoán, ta thấy khung thời gian của con người thay đổi tùy theo tư duy và chức năng. Để đạt đến mục tiêu, nhà khoa học có khung thời gian vài thập niên, kỹ sư nhà máy có khung thời gian vài năm và người đầu tư chỉ nghĩ nhiều lắm vài tháng. Sự thành bại của một thương phẩm xuất phát từ khám phá ở các phòng thí nghiệm tùy vào sự dung hòa khéo léo giữa các khung thời gian này. Điều này không chỉ riêng cho ống nano mà còn áp dụng cho mọi khám phá khoa học khác.

Đối với việc nghiên cứu và triển khai của ống nano, ta còn một chướng ngại cuối cùng nhưng cực kỳ quan trọng. Đó là tính an toàn. Đã có báo cáo cho biết rằng một ống nano như SWNT khi cấy vào tế bào sẽ làm tế bào phát viêm (inflammation), một hiện tượng giống như sợi thạch miên (asbestos). Khi ở trạng thái cụm hoặc bó, SWNT không gây sự phát viêm. Thạch miên được xác nhận là vật liệu gây ung thư phổi. Hiện nay vật liệu này bị nghiêm cấm sản xuất và sử dụng. Người ta đang khảo sát khả năng gây ung thư của ống nano sau khi gây phát viêm. Nếu khả năng này thực sự xảy ra giống như thạch miên,

người viết thiển nghĩ việc nghiên cứu triển khai, cơ bản lẫn ứng dụng của ống nano trên toàn thế giới sẽ đứng chững lại như một đoàn tàu thắng gấp và có nguy cơ sụp đổ!

Ống nano là người hùng hay sát thủ? Ta hãy thận trọng và kiên nhẫn chờ xem.

Phụ lục: Những cách tính toán đơn giản

a. Độ bền, σ, của ống than nano

$$\sigma = 100\ GPa = 10^{11}\ Pa = 10^{11}\ N/m^2$$

$$\approx 10^{10}\ kgf/m^2 = 10^{6}\ kgf/\ cm^2$$

Vì vậy, giả dụ ta có thể phóng đại ống nano to cỡ cây viết chì (đường kính khoảng 1 cm), ống sẽ treo được 1 triệu kg. Chiếc máy bay Jumbo 747 nặng 200.000 kg, treo được 5 chiếc. Chiếc xe tăng Leopard nặng 50.000 kg, treo được 20 chiếc.

b. "Mạng nhện" kéo chững chiếc máy bay 747

Chiếc máy bay Jumbo 747 nặng 200.000 kg bay với vận tốc v = 1.000 km/h. Động năng E_1 của chiếc máy bay là:

$$E_1 = 1/2(mv^2) \qquad (1)$$

$$m = 2 \times 10^5\ kgf = 2 \times 10^6\ N$$

$$v = 1.000\ km/h \approx 300\ m/s$$

$E_1 = 9 \times 10^{10} J$ (2)

Ta có độ cứng Y (mô-đun Young) là 1.000 GPa ($=10^{12}$ Pa) và độ bền (ứng suất) ở điểm đứt là σ = 100 GPa ($=10^{11}$ Pa) tương ứng với độ căng (strain) là e. Giữa σ và e, ta có tương quan:

$\sigma = Ye$ (3)

Ống than nano chứa một năng lượng, E_2, được định nghĩa là:

$E_2 = 1/2(\sigma e)$ (4)

Từ phương trình (3) và (4) ta có:

$E_2 = 1/2(\sigma^2/Y)$

$= 1/2\,[(10^{11})^2/10^{12}]$

$= 5 \times 10^9\ N/m^2\ (J/m^3)$ (5)

Như vậy để có thể kéo chiếc 747 dừng lại ta cần

E_1/E_2 = 18 m^3 ống than nano

Giả dụ ống có thể phóng đại lên thành ống có đường kính 10 cm thì ta cần một mạng nhện có tổng cộng chiều dài khoảng 2.000 m. Hay là, 10 x 10 ống, mỗi ống dài 20 m.

c. Bề mặt tiếp xúc giữa ống nano và chất nền

Ta xem ống nano là một ống hình trụ có bán kính r và chiều dài ℓ ($\ell >> r$).

Diện tích của 1 ống nano là $a = 2\pi r\ell$. Thể tích của ống là $v_f = \pi r^2 \ell$. Gọi ϕ là tỷ lệ của ống nano trong composite. V là thể tích composite. Như vậy thể tích của toàn thể ống nano là ϕV. Ta có toàn thể số ống nano, n, là:

$$n = \phi V/v_f = \phi V/\pi r^2 \ell$$

Như vậy diện tích tiếp xúc, a, giữa ống nano và chất nền là:

$$a = n(2\pi r\ell) = 2\phi V/r$$

Tài liệu tham khảo và ghi chú

1. N. Grobert, *Materials Today*, **10** (January - February 2007) 28.

2. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth*, **32** (1976) 335.

3. Đây là sợi carbon hiện có trên thương trường không phải sợi làm từ ống than nano. Loại sợi này đặc ruột có đường kính ở cấp micromét được chế tạo từ sự nhiệt phân (pyrolysis) của polyacrylonitrile. Sợi được xe thành sợi to rồi dệt thành "vải" (fabric) cho các ứng dụng gia cường.

4. S. Iijima, *Nature*, **354** (1991) 56.

5. P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J.-M. Benoît, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling and L. Bocquet, *Phys. Rev. Letts*, **97** (2006) 156104.

6. M-F Yu, O Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff, *Science*, **287** (2000) 637.

7. A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim and R. H. Baughman, *Nature*, **423** (2003) 703.

8. R. F. Gibson, E. O. Ayorinde and Y.-F. Wen, *Composites Science and Technology*, **67** (2007) 1.

9. R. C. Haddon, J. Sippel, A. G. Rinzler and F. Papadimitrakopoulos, *MRS Bulletin*, April 2004, 252.

10. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang anf F. Lockwood, *J. Dispersion Science and Technology*, **24** (2003) 1.

11. M. Zhang, K. R. Atkinson and R. H. Baughman, *Science*, **306** (2004) 1358.

12. M. Zhang, S. L. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. lee, A. E. Aliev, C. D Williams, K. R. Atkinson and R. H. Baughman, *Science*, **309** (2005) 1215.

13. N. Koratkar, B. Wei, P. M. Ajayan, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 997.

14. N. Koratkar, B. Wei, P. M. Ajayan, *Composites Science and Technology*, **63** (2003) 1525.

15. J. Suhr, N. Koratkar, P. Keblinski and P. M. Ajayan, *Nature Mater.*, **4** (2005) 134.

16. X. Zhou, E. Shin, K. W. Wang and C. E. Bakis, *Composites Science and Technology*, **64** (2004) 2425.

17. N. M. Pugno, *Nano Today*, **2** (December 2007) 44.

18. Phỏng theo một tựa đề của phim điệp viên James Bond 007 "Never say never again".

19. Theo tin tức của hãng truyền thông *CNN*, tháng 10, 2008.

20. Xem *Wikipedia* với từ khóa "ballistic conduction".

21. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang and W. A. de Heer, *Science*, **280** (1998) 1774.

22. P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 12104.

23. J. Robertson, *Materials Today*, October 2004, 47.

24. B. L. Allen, P. D. Kichambare and A. Star, *Adv. Mater.*, **19** (2007) 1439.

25. P. Avouris, Z. Chen and V. Perebeinos, *Nature Nanotechnology*, **2** (2007) 605.

26. Than chì hay than graphit (graphite) là một cấu tạo chồng chập song song của nhiều mặt phẳng liên kết các nguyên tố carbon. Một mặt phẳng gọi là graphene (xem Hình 7.1).

27. Z. Chen, J. Appenzeller, Y.-M. Lin, J. Sippel-Oakley, A. G. Rinzler, J. Tang, S. J. Wind, P. M. Solomon and P. Avouris, *Science*, **311** (2006) 1735.

28. X. Liang, S. Wang, X. Wei, L. Ding, Y. Zhu, Z. Zhang, Q. Chen, Y. Li, J. Zhang and L.-M. Peng, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 1339.

29. J. Robertson, *Materials Today,* **10** (January-February 2007) 36.

30. S. E. Thompson and S. Parthasarthy, *Materials Today,* **9** (June 2009) 20.

31. Trương Văn Tân, "*Vật liệu tiên tiến: Từ polymer dẫn điện đến ống than nano*", nxb Trẻ, TP HCM, 2008.

32. J. Cumings and A. Zettl, *Science*, **289** (2000) 602).

33. L. Dong, A. Subramanian and B. J. Nelson, *Nano Today,* **2** (December 2007) 12.

34. "*Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structures, Properties and Applications*", A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus (Eds.), Springer, Berlin Heidelberg, 2008.

35. G. Gunner, *Scientific American*, May 2007, 76.

Cùng một tủ sách

1. **Vật liệu tiên tiến : từ polymer dẫn điện đến ống than nano**, của tác giả Trương Văn Tân, Nxb Trẻ, TPHCM, 2008.

2. **Kinh tế học môi trường**, của tác giả Philippe Bontems và Gilles Rotillon, dịch giả : Nguyễn Đôn Phước, Nxb Trẻ, TPHCM, 2008.

3. **Khí hậu biến đổi – Thảm kịch vô tiền khoáng hậu trong lịch sử nhân loại**, của tác giả S. Rahmstorf và Hans J. Schellnhuber, dịch giả : Trang Quan Sen, Nxb Trẻ, TPHCM, 2008.

4. **Hoàng Sa, Trường Sa là của Việt Nam**, của Nguyễn Nhã, Nguyễn Đình Đầu, Lê Minh Nghĩa, Từ Đặng Minh Thu, Vũ Quang Việt, Nxb Trẻ, TPHCM, 2008.

5. **Xã hội học về tiền bạc**, của tác giả Damien de Blic và Jeanne Lazarus, dịch giả : Nguyễn Đôn Phước, Nxb Tri thức, Hà Nội, 2009 (mới xuất bản).

6. **Trách nhiệm xã hội của doanh nghiệp**, của tác giả Michel Capron và Françoise Quairel-Lanoizelée, dịch

giả : Lê Minh Tiến, Phạm Như Hồ, Nxb Tri thức, Hà Nội, 2009 (mới xuất bản).

7. **Khoa học và công nghệ nano**, của tác giả Trương Văn Tân, Nxb Tri thức, Hà Nội, 2009 (mới xuất bản).

NHÀ XUẤT BẢN TRI THỨC
53 Nguyễn Du - Hà Nội
ĐT: (84-4) 3944 7278 - Fax: (84-4) 3945 4660
E-mail: lienhe@nxbtrithuc.com.vn
Website: www.nxbtrithuc.com.vn

Trương Văn Tân

KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ NANO

Chịu trách nhiệm xuất bản:
CHU HẢO

Biên tập: NGUYỄN ANH QUÂN
Bìa: PHẠM XUÂN THẮNG
Trình bày: NGUYỄN NGUYỆT LINH

In 2.000 cuốn, khổ 13 x 19 cm tại Xưởng in Tạp chí Tin học và Đời sống, số 1 Phùng Chí Kiên, Cầu Giấy, Hà Nội. Giấy đăng ký KHXB số: 757-2009/CXB/01-28/TrT. Quyết định xuất bản số: 44/QĐ – NXB TrT của Giám đốc NXB Tri thức ngày 31/08/2009. In xong và nộp lưu chiểu Quý III năm 2009.